Ultraschallmessungen in flüssigen und plastischen Phasen bei Normaldruck und bei erhöhtem Druck

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades eines

D o k t o r s d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t e n

der Abteilung für Chemie der

Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Hans-Joachim Kreutzenbeck

aus Essen

Referent: Priv. Doz. Dr. A. Würflinger
Korreferent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Bochum Mai 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0044

Ultraschallmessungen in flüssigen und plastischen Phasen bei Normaldruck und bei erhöhtem Druck

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades eines

D o k t o r s d e r N a t u r w i s s e n s c h a f t e n

der Abteilung für Chemie der

Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Hans-Joachim Kreutzenbeck

aus Essen

Referent: Priv. Doz. Dr. A. Würflinger
Korreferent: Prof. Dr. G. M. Schneider

Bochum Mai 1982

Inhaltsverzeichnis

		Seite
Zusammenfassung		1
1.	Einleitung	3
2.	Plastische Kristalle	5
2.1	Charakterisierung	5
2.2	Cyclohexan und Camphen	6
3.	Untersuchung plastischer Kristalle durch Ultraschall	8
4.	Reinheit der Substanzen	16
5.	Meßverfahren	18
5.1	Verschiedene Methoden zur Schallgeschwindigkeitsmessung	18
5.2	Verschiedene Methoden zur Schallabsorptionsmessung	20
6.	Elektronischer Aufbau	22
6.1	Elektronischer Aufbau für die Schallgeschwindigkeitsmessung	22
6.2	Elektronischer Aufbau für die Schallabsorptionsmessung	27
7.	Mechanischer Aufbau	30
7.1	Mechanischer Aufbau für Normaldruckmessungen	30
7.1.1	Normaldruckzelle für Flüssigkeitsmessungen	30
7.1.2	Normaldruckzelle für Flüssigkeits- und Festkörpermessungen	35
7.1.3	Thermostatisierung und Temperaturmessung	39
7.2	Aufbau des Tieftemperatur-Hochdruckautoklaven	41
7.2.1	Autoklav	41
7.2.2	Elektrische Durchführungen	45

UNIV. LEIDEN BIBL.

Seite

7.2.3	Meßzelle	47
7.2.4	Thermostatisierung und Temperaturmessung	50
7.2.5	Druckerzeugung und -messung	50
8.	Meßvorgang und -auswertung	52
8.1	Schallgeschwindigkeitsmessung	52
8.1.1	Geschwindigkeitsmessung mit Hilfe der Normaldruckapparatur	52
8.1.2	Geschwindigkeitsmessung mit Hilfe der Hochdruckapparatur	57
8.2	Schallabsorptionsmessung	59
8.2.1	Absorptionsmessung bei Normaldruck	60
8.2.2	Absorptionsmessung bei Hochdruck	64
8.3	Frequenzmessung	65
9.	Meßergebnisse	66
9.1	Schallgeschwindigkeitsmessungen bei Normaldruck	66
9.1.1	Wasser	66
9.1.2	Cyclohexan	68
9.2	Schallgeschwindigkeitsmessungen unter Hochdruck	70
9.2.1	Schallgeschwindigkeitsmessungen an Wasser und Toluol	70
9.2.2	Schallgeschwindigkeitsmessungen an 2,3-Dimethylbutan	72
9.3	Schallabsorptionsmessungen bei Normaldruck	72
9.3.1	Toluol	72
9.3.2	Tetradecan	75
9.3.3	2,3-Dimethylbutan	76
9.4	Orientierende Schallabsorptionsmessungen unter erhöhtem Druck an 2,3-Dimethylbutan	78

Seite

10. Diskussion der Ergebnisse 80
10.1 Cyclohexan 80
10.2 2,3-Dimethylbutan 86

Anhang 90

Literaturverzeichnis 92

Verzeichnis der Abbildungen 98

Verzeichnis der Tabellen 99

Verzeichnis der Lieferfirmen 100

Zusammenfassung

Es sind zwei Anlagen für Ultraschallmessungen bei Normaldruck und eine Anlage für Ultraschallmessungen bei Drücken bis zu 100 MPa und einem Frequenzbereich von 5-55 MHz aufgebaut worden. Beide Normaldruckanlagen verwenden für die Schallgeschwindigkeits- und Schallabsorptionsmessung eine Meßmethode mit variabler Meßstrecke. Geschwindigkeitsmessungen sind an Wasser und Cyclohexan durchgeführt worden, Absorptionsmessungen an Toluol und Tetradecan. Während mit der ersten Anlage nur Messungen an Flüssigkeiten durchgeführt werden können, ist es mit der zweiten Anlage auch möglich, die Schallgeschwindigkeit in festen plastischen Phasen zu bestimmen. Dazu ist es notwendig, einen reproduzierbaren Anpreßdruck herzustellen. Dies geschieht bei der zweiten Apparatur mit Hilfe eines Drehmomentschlüssels. Außerdem muß wegen der hohen Absorption in der plastischen Phase im Gegensatz zur ersten Anlage mit einem getrennten Sender- und Empfängerquarz (Zweikristallmethode) gearbeitet werden.

Messungen in der plastischen Phase von Cyclohexan haben größere Schallgeschwindigkeiten ergeben als bei Green und Scheie (25). Im Gegensatz zu Green und Scheie (25) wird daher ein Sprung in der Schallgeschwindigkeit beim Übergang von der flüssigen zur plastischen Phase gefunden. Dieses Verhalten ist auch bei der Schmelzumwandlung des Camphens beobachtet worden.

Bei der Hochdruckanlage wird mit einer festen Meßstrecke gearbeitet. Die Meßsubstanz selbst wird als Druckübertragungsmedium benutzt. Testmessungen der Schallgeschwindigkeit sind an Wasser und Toluol durchgeführt worden. Anschließend ist die Schallgeschwindigkeit von 2,3-Dimethylbutan unter Druck bestimmt worden.

Schallabsorptionsmessungen zur inneren Rotation von 2,3-Dimethylbutan bestätigen die von Chen und Petrauskas (74) bei Normaldruck gemessene Aktivierungsenergie. Orientierende Hochdruckmessungen weisen auf ein vernachlässigbares Aktivierungsvolumen hin.

1. Einleitung

Für die Untersuchung plastischer Kristalle (siehe 2. Kapitel) bieten sich zunächst thermodynamische Messungen an (z.B. Kalorimetrie (1,2) und Dilatometrie (3)), weil in plastischen Phasen oft mehrere Phasenumwandlungen auftreten, die mit beträchtlichen Enthalpie- und Volumeneffekten verknüpft sind. Viel schwieriger ist es dagegen, besonders unter höheren Drücken, die Struktur plastischer Phasen und in ihr vorkommende Bewegungsvorgänge zu erfassen. So geben z.B. dielektrische Relaxationsmessungen Auskunft über intermolekulare Reorientierungsmöglichkeiten (4) und in manchen Fällen auch über intramolekulare Prozesse (5). Mit dieser Methode können aber nur polare Substanzen untersucht werden. Bei unpolaren plastischen Kristallen müssen andere Methoden eingesetzt werden, wie z.B. die magnetische Kernresonanz (6) oder die Ultraschallabsorption (7). Dabei eignet sich die Ultraschallabsorption besonders zur Untersuchung von intramolekularen Umorientierungsprozessen. Voraussetzung ist allerdings, daß das Konformationsgleichgewicht mit einem asymmetrischen Energieprofil verbunden ist (8). Die Deutung intermolekularer Bewegungsprozesse mit Hilfe der Ultraschallabsorption ist schwierig und beschreibt einen anderen Vorgang als die dielektrischen Messungen (9). Darüber hinaus liefern Schallgeschwindigkeitsmessungen zusätzliche Informationen zur Thermodynamik plastischer Substanzen.

Untersuchungen unter Druck ergeben weitere Informationen. So lassen sich aus Ultraschallabsorptionsmessungen unter Druck das Aktivierungsvolumen und aus Schallgeschwindigkeitsmessungen unter Druck die Wärmekapazität bestimmen (siehe 3. Kapitel).

Es ist deshalb das Ziel dieser Arbeit, verschiedene Apparaturen für die Anwendung von Ultraschallgeschwindigkeits- und Ultraschallabsorptionsmessungen für Normaldruck und für höhere Drücke zu entwickeln und zu testen und für die Untersuchungen vorzugsweise plastischer Substanzen einzusetzen.

2. Plastische Kristalle

2.1 Charakterisierung

Diese Art von Festkörpern wird z.B. von Timmermans ausführlich beschrieben (10). Nach Timmermans sind folgende Eigenschaften für plastische Kristalle charakteristisch

- sie sind globular oder mindestens annähernd globular, d.h. sie sind symmetrisch um einen Mittelpunkt (z.B. CH_4) oder ergeben eine Kugel bei der Rotation um eine Achse (z.B. Cyclohexan); es gibt aber auch mehr oder weniger zylindrische Moleküle, die um eine Zylinderachse rotieren können (11).
- die Schmelzentropie ist kleiner als $\frac{5}{2}$ R.
- die Schmelztemperatur ist relativ hoch.
- zwischen Schmelz- und Fest-Fest-Umwandlung kristallisieren diese Substanzen fast immer im kubischen Gitter, das wegen seiner hohen Symmetrie bevorzugt ist, seltener im hexagonalen Gitter.
- die Phasenumwandlung geht manchmal in mehreren Schritten vor sich.
- die Plastizität ist hoch (z.B. ist die Kraft, die aufgewendet werden muß, um C_2Cl_6 durch ein Loch zu drücken, in der plastischen Phase 10 x geringer als unterhalb der Umwandlungstemperatur zur plastischen Phase).

Im Gegensatz zu nichtplastischen Festkörpern besitzen plastische Kristalle Orientierungsfreiheit schon im festen Zustand oberhalb einer gewissen Phasenumwandlungstemperatur,

während nichtplastische Festkörper diese Orientierungsfreiheit erst im flüssigen Zustand erhalten.

2.2 Cyclohexan und Camphen

In dieser Arbeit wurden Messungen an den plastischen Kristallen Cyclohexan und dl-Camphen (Bicyclo[2.2.1]heptan,2,2-dimethyl-3-methylen) durchgeführt. Eine Übersicht über die physikalischen Daten gibt Tabelle 1.

Tabelle 1

Physikalische Daten für Cyclohexan und dl-Camphen

	Cyclohexan	dl-Camphen
Schmelztemperatur/K	279,7 (12,13)	324-325 (19)
Fest-Fest-Umwandlungstemperatur/K	186 (14,15)	176 (20)
Schmelzenthalpie/kJ mol^{-1}	2,677 (16)	
Schmelzentropie/J K^{-1} mol^{-1}	9,5 (17)	9,6 (21)
Fest-Fest-Umwandlungsenthalpie/kJ mol^{-1}	6,97 (16)	
Fest-Fest-Umwandlungsentropie/J K^{-1} mol^{-1}	35,9 (17)	
Kristallform	f.c.c.	b.c.c
Gitterkonstante/10^{-10} m	8,6 bei 195 K (18)	8 bei 293 K (22)

Anhand der Tabelle 1 sieht man sofort, daß zwei wichtige Eigenschaften von plastischen Kristallen erfüllt sind: die Schmelzentropie ist bedeutend kleiner als $\frac{5}{2}$ R ($\approx$21 J $K^{-1}mol^{-1}$) (Cyclohexan = 9,5, dl-Camphen = 9,6 J $K^{-1}mol^{-1}$) und beide Substanzen kristallisieren im kubischen Gitter. Bei den Literaturuntersuchungen über Camphen ist festgestellt worden, daß die Fest-Fest-Umwandlungstemperatur bei den einzelnen Autoren stark schwankt. M. Eldrup et al. (20) führen dies auf Verunreinigungen zurück, vor allem durch Tricyclen. So stellten sie fest, daß ein Molenbruch von 0,04 an Tricyclen zu einer Erniedrigung der Fest-Fest-Umwandlungstemperatur von 176 K auf 167 K führt.

3. Untersuchung plastischer Kristalle durch Ultraschall

Wie schon im 1. Kapitel angedeutet, können mit Hilfe von Schallgeschwindigkeitsmessungen thermodynamische Daten berechnet werden. So lassen sich aus Schallgeschwindigkeits- und PVT-Daten, wobei letztere mit der von Landau entwickelten Apparatur (3) gemessen werden können, die Temperatur- und Druckabhängigkeit der adiabatischen Kompressibilität κ_S bestimmen (23)

$$\kappa_S = \frac{1}{\rho v^2} \qquad (1)$$

ρ = Dichte

v = Schallgeschwindigkeit

Diese Gleichung zur Berechnung der Kompressibilität ist aber in dieser Form nur auf Flüssigkeiten und Gase anwendbar. Für Festkörper gibt es je nach Kristallgitter unterschiedliche Bestimmungsgleichungen für die Kompressibilität. Da die plastischen Kristalle in überwiegender Zahl im kubischen Gittertyp kristallisieren, soll die Berechnung für diese Modifikation angegeben werden. Für diesen Fall berechnet sich die adiabatische Kompressibilität κ_S nach C. Kittel (24) aus

$$\kappa_S = \frac{3}{C_{11}+2C_{12}} \qquad (2)$$

. C_{11}, C_{12} = elastische Konstanten

Die elastischen Konstanten lassen sich aus den Schallgeschwindigkeiten der entsprechenden Kristallrichtung und aus den Dichten bestimmen. Im kubischen Kristall gibt es drei verschiedene elastische Konstanten C_{11}, C_{12}, C_{44}. Unter der Bedingung, daß ein Zentralfeld für die Kräfte vorliegt, gilt für einen kubischen Kristall $C_{44} = C_{12}$. Für diesen Fall haben Green und Scheie (25) zeigen können, daß auch aus Schallgeschwindigkeitsmessungen in polykristallinen Substanzen die Elastizitätskonstanten und damit die adiabatische Kompressibilität berechnet werden können.

Ist weiterhin die Wärmekapazität bei konstantem Druck C_p hinreichend gut bekannt, so läßt sich die isotherme Kompressibilität κ_T berechnen (23)

$$\kappa_T = \kappa_S + \frac{\alpha^2 T M}{C_p \cdot \rho} \qquad (3)$$

α = thermischer Ausdehnungskoeffizient

T = Temperatur

M = Molmasse

C_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck

Umstellen der Gleichung 3 ergibt

$$\frac{C_p}{C_V} = 1 + \frac{\alpha^2 T M v^2}{C_p} \qquad (4)$$

Aus Gleichung 4 läßt sich das Verhältnis der Wärmekapazitäten γ bzw. C_V bestimmen. Wird die Druckabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit gemessen, so lassen sich mit Hilfe von PVT-Daten die Druckabhängigkeiten von C_p und C_V bestimmen, die sonst nur schwer zugänglich sind. Würden PVT-Messungen allein benutzt, so wären zweite Ableitungen für die Berechnung der Wärmekapazitäten erforderlich.

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \qquad (5)$$

V = Volumen

Dagegen kann auf zweite Ableitungen verzichtet werden, wenn die Schallgeschwindigkeit in Verbindung mit PVT-Daten benutzt wird.

$$C_p = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T - \kappa_S} \qquad (6)$$

Wie schon in der Einleitung erwähnt, lassen sich mit Hilfe der Ultraschallabsorption Bewegungsvorgänge erfassen. Im flüssigen Zustand lassen sich besonders gut Konformerengleichgewichte untersuchen. Eine sehr gute Einführung bieten dabei die Artikel von Walker (26) sowie North und Pethrick (27). So gilt für eine Einfachrelaxation

$$\frac{\alpha}{f^2} = B + \frac{A}{1+\left(\frac{f}{f_C}\right)^2} \qquad (7)$$

α = Absorptionskoeffizient

f = Frequenz

$f_C = \frac{1}{2\pi\tau}$ = charakteristische Frequenz

τ = Relaxationszeit

A,B = Parameter

Dabei ist A ein Parameter des betrachteten Relaxationsprozesses und B ein Parameter, der alle anderen Absorptionsanteile enthält einschließlich eventueller Anteile von sehr viel höher liegenden Relaxationsfrequenzen. Es ergibt sich somit für B (28)

$$B = \frac{2\pi^2}{\rho v^3}\left\{\frac{4}{3}\eta_s + \frac{\ell}{C_p}(\gamma-1) + \eta_V)\right\} + \frac{\alpha}{f^2_{vib}} \qquad (8)$$

v = Schallgeschwindigkeit

η_s = Viskosität

ℓ = thermische Leitfähigkeit

C_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck

η_V = Viskosität aufgrund von Strukturänderungen

$\frac{\alpha}{f^2}$ = Absorptionsbeitrag der Schwingungsrelaxation

Der erste und zweite Term der Gleichung 8 wird oft unter dem Begriff klassische Absorption zusammengefaßt, und umfaßt die Absorption aufgrund der Viskosität bzw. thermischen Leitfähigkeit der Substanz.

Aus der Gleichung 7 läßt sich nun f_C und damit τ bestimmen. Mißt man nun die Temperaturabhängigkeit von τ, so kann z.B. aus der Auftragung von $\ln(T\tau)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ die ent-

sprechende Aktivierungsenergie $\Delta H^{\ddagger}$ bestimmt werden. Denn es gilt für eine Reaktion erster Ordnung im Rahmen der Eyring-Theorie

$$\tau = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta G^{\ddagger}}{RT} \qquad (9)$$

h = Planckkonstante

k = Boltzmannkonstante

R = Gaskonstante

$\Delta G^{\ddagger}$ = Aktivierungsenergie

Es sind aber auch andere Ansätze möglich (29). Wird τ in Abhängigkeit vom Druck p bestimmt, so läßt sich aus der Auftragung von ln τ gegen p bei konstanter Temperatur das Aktivierungsvolumen $\Delta V^{\ddagger}$ des Prozesses berechnen (30).

Im Prinzip läßt sich auch aus der Frequenzabhängigkeit (Dispersion) der Schallgeschwindigkeit die Relaxationszeit τ bestimmen, doch ist der Effekt viel kleiner und wird deswegen oft nicht beachtet (26).

Aus Gleichung 7 läßt sich der folgende Ausdruck für den Absorptionsindex μ (auch als Absorption pro Wellenlänge bezeichnet) ableiten

$$\mu = \alpha_r \cdot \lambda = \frac{A v f_c}{f_c} \frac{\frac{f}{f_c}}{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2} \qquad (10)$$

mit $\frac{\alpha_r}{f^2} = \frac{\alpha}{f^2} - B$

v = Schallgeschwindigkeit

λ = Wellenlänge

Aus Gleichung 10 folgt

$$\mu_{max} = \frac{Avf_C}{2} \tag{11}$$

Aus dem Zusammenhang zwischen thermodynamischen Eigenschaften mit der Temperaturabhängigkeit der Relaxation kann der folgende Zusammenhang zwischen der Relaxationsfrequenz und dem Energieunterschied ΔH zwischen den beiden Gleichgewichtszuständen abgeleitet werden (26)

$$\frac{2\mu_{max}}{\pi} \frac{C_p^2}{v^2\alpha^2 T} = R\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta H}{RT}\right) \tag{12}$$

Eine Auftragung von $\ln \frac{T\mu_{max}}{v^2}$ gegen T^{-1} ergibt aus der Steigung ΔH.

Es sei noch erwähnt, daß sowohl für die Absorption in Flüssigkeiten als auch für die folgende Beschreibung der Absorption in Festkörpern Ultraschallverluste aufgrund der verwendeten Meßmethode an dieser Stelle übergangen werden und erst bei der Beschreibung der Auswertung berücksichtigt werden.

Ein allgemeiner Überblick über die Absorption in Festkörpern wird in dem Buch von Truell, Elbaum und Chick (31) gegeben. Hier soll aber nur auf die Absorption näher eingegangen werden, die für plastische Phasen wichtig ist und auch auf andere molekulare Kristalle zutrifft.

Hauptursache für die große Absorption in diesen Substanzen ist die Kopplung zwischen Gitter- und intramolekularen Schwingungen (9, 32). Mögliche andere Ursachen wie der Einfluß von Strukturdefekten, thermischer Leitfähigkeit und der Wechselwirkung von akustischen und optischen Zweigen können vernachlässigt werden (9). Bei allen Absorptionsuntersuchungen ist aber darauf zu achten, daß es nicht zu einer Überlappung der molekularen Reorientierung und einer konformationsbedingten Relaxation wie etwa beim Succinonitril (Bernsteinsäuredinitril) kommt (9).

Für die Absorption ergibt sich nach Liebermann (33)

$$\alpha = \frac{1}{2v} \frac{(C_p - C_V)}{C_p} \frac{C'}{(C_p - C')} \frac{\omega^2 k}{\omega^2 + k^2} \qquad (13)$$

v = Schallgeschwindigkeit

C_p, C_V = Wärmekapazität bei konstantem Druck bzw. Volumen

C' = molare Wärmekapazität der inneren Freiheitsgrade

$\omega = 2\pi f$ = Kreisfrequenz

k = Übergangswahrscheinlichkeit zwischen Gitter- und intramolekularen Schwingungen

$$k = \frac{9A^2 (k_B T)^3 N^4}{8hf_{o1} m_{o1} f_m^7 (4\pi^2 M^3)^3} \qquad (14)$$

A = Kopplungsparameter

k_B = Boltzmannkonstante

T = Temperatur

N = Avogadro Zahl

h = Planck'sche Konstante

f_m = Debye Frequenz

M = Molekulargewicht

f_{o1} = Frequenz der Gitterschwingung

m_{o1} = effektive Masse der Gitterschwingung

Aus Gleichung 13 ist ersichtlich, daß Resonanz zu hoher akustischer Absorption führt, wenn $\omega \ll k$ ist.

Für $\alpha' = \alpha \cdot v$ wird aufgrund der beschriebenen Zusammenhänge eine quadratische Abhängigkeit von der Frequenz unterhalb der Relaxationsfrequenz erwartet, was auch den bisherigen Ergebnissen entspricht (9). Im Fall von polykristallinen Proben anstelle von Einkristallen tritt eine zusätzliche Korngrenzenabsorption auf (34), die dann abgetrennt werden muß.

4. Reinheit der Substanzen

Das für Eichzwecke benutzte Wasser wurde vorher zweimal in einer Quarzkolonne destilliert. Anschließende Leitfähigkeitsmessungen ergaben Werte kleiner als $10^{-6}\Omega^{-1}cm^{-1}$.
Toluol wurde von der Firma Fluka (L 1) gekauft mit einem Gehalt größer als 99,5% an Toluol, der durch gaschromatographische Messungen voll bestätigt werden konnte. Als Säule wurde eine OV 101 Glaskapillare von 10 m Länge benutzt, die als stationäre Phase Methylsilicon enthielt.
Tetradecan wurde ebenfalls von Fluka (L 1) bezogen. Der von der Firma garantierte Gehalt ist größer als 99%.
Das verwendete Cyclohexan stammte von der Firma Merck (L 2). Der garantierte Gehalt betrugt 99,5%.
Camphen wurde ebenfalls von der Firma Merck (L 2) bezogen. Der Gehalt wurde mit 95% Camphen und 5% Tricyclen angegeben. Da die Schallgeschwindigkeit aber nicht so stark von Verunreinigungen abhängig ist (35), zum anderen die Messungen mehr orientierenden Charakter haben sollten, wurde auf eine Reinigung der Substanz verzichtet. Mit Hilfe eines Differential Scanning Calorimeters (DSC),*) das von Arntz (36) aufgebaut wurde, konnten für diese Substanz die folgenden Umwandlungstemperaturen gemessen werden:

Fest-Flüssig(s-l) - Umwandlungstemperatur 318 K
Fest-Fest(s-s) - Umwandlungstemperatur 169 K

Zum Vergleich sei noch einmal auf die Literaturwerte in Kapitel 2.2 hingewiesen. Die Fest-Fest-Umwandlungsenthalpie von Camphen ist, soweit dem Autor bekannt, noch nicht ge-

*) Für die Messungen danke ich Frau Dipl. Chem. U. Wenzel

messen worden, die Fest-Flüssig-Umwandlung ist wohl nur von einer ähnlich verunreinigten Substanz bestimmt worden. Mit dem DSC-Gerät haben sich die folgenden Werte ergeben:

Fest-Flüssig-Umwandlungsenthalpie 2,7 kJ/mol

Fest-Fest -Umwandlungsenthalpie 3,5 kJ/mol

2,3-Dimethylbutan wurde von der Firma Fluka (L 1) bezogen. Die von der Firma gaschromatographisch ermittelte Reinheit wurde mit wenigstens 99% angegeben.

5. Meßverfahren

Die für die Messungen gewählte Ultraschallmethode sollte sowohl im flüssigen als auch im festen Zustand anwendbar sein. Hierzu eignen sich besonders die Impulsmethoden. Mit den Impulsmethoden ist es möglich, sowohl die Schallgeschwindigkeit als auch die Schallabsorption zu messen. Sie gestatten weiterhin Messungen in einem Frequenzbereich, in dem die Ergebnisse mit der schon am Anfang erwähnten Arbeit von Green und Scheie (25) verglichen werden können.

5.1 Verschiedene Methoden zur Schallgeschwindigkeitsmessung

Die Pulstechnik wurde 1946 von Pellam und Galt (37) sowie von Pinkerton 1947 (38) aus der Radartechnik entwickelt. Die Systeme der Pulstechnik lassen sich entweder der Puls-Echo oder der Transit-Time Methode zuordnen. Wie schon der Name sagt, werden bei der Puls-Echo Technik Echos zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit benutzt, d.h. Reflexionen des Schallimpulses müssen noch auswertbar sein. Die Puls-Echo Technik läßt sich in Systeme einteilen (31), die die Zeit messen

a. mittels Video-Echos und einer Zeitbasis
b. mittels Radiofrequenz-Echos und einer Zeitbasis
c. mittels Interferenz-Methoden
d. mittels der Sing-Around Methode
e. mittels der Long-Pulse Methode.

Bei der Methode a wird die Zeit zwischen den Anstiegsflanken der integrierten Radiofrequenzsignale (=Video-Signale) mit Hilfe einer Zeitbasis gemessen.

Die Methode b unterscheidet sich von der Methode a dadurch, daß anstatt der Video-Signale die Radiofrequenzsignale, d.h. die Echos als Hochfrequenzsignale verwendet werden. Beschrieben wird eine solche Anlage z.B. von R.L. Forgacs (39).

Bei den Pulsinterferenzmethoden werden verschiedene Echos überlagert. Diese Echos können aus dem gleichen Puls-Echo-Zug stammen oder aus verschiedenen. Will man Echos aus verschiedenen Puls-Echo-Zügen überlagern, so muß die Frequenz, mit der die Radiofrequenzpulse ausgesendet werden, so festgelegt werden, daß ein Echo aus dem ersten Puls-Echo-Zug gleichzeitig mit einem Echo aus dem zweiten Puls-Echo-Zug am Empfängerquarz eintrifft. Mit Hilfe der Repetitionsfrequenz der Pulse, die mit einem elektronischen Zähler gemessen werden kann, wird dann die Geschwindigkeit berechnet. Die wohl bekannteste Methode, die diesem System zuzuordnen ist, heißt Pulse-Superposition Methode (H.J. McSkimin (40)). Bei der Überlagerung von Echos aus dem gleichen Puls-Echo-Zug verfährt man im Prinzip genauso. Für dieses Verfahren ist vor allem die Pulse-Echo-Overlap (E. Papadakis (41)) Methode zu erwähnen.

Bei der Sing-Around Methode wird das erste Echo benutzt, um einen neuen Puls im Sender zu starten. Ein elektronischer Zähler ermittelt dann wie bei den Pulsüberlagerungsmethoden die Wiederholungsfrequenz der Pulse, mit deren Hilfe dann die Schallgeschwindigkeit berechnet werden kann. Beschrieben wird diese Methode bei N.P. Cedrone und D.R. Curran (42).

Die Long-Pulse Technik bedient sich Pulsen, die so lang sind, daß Echos aus der Probe mit dem Puls überlappen. Die Frequenz maximaler Signalstärke wird bestimmt und mit ihrer Hilfe die Schallgeschwindigkeit berechnet. Beschrieben wird diese Methode bei H.J. McSkimin (43).

Im Gegensatz zu den Puls-Echo Methoden wird bei der Transit-Time Methode die zeitliche Verzögerung gemessen, die der Puls beim Durchqueren der Probe erfährt. Diese letzte Methode wird in dieser Arbeit für die Geschwindigkeitsmessung benutzt, da im festen polykristallinen Zustand die Abschwächung oft so stark ist, daß Echos nicht mehr beobachtet werden können oder nicht mehr auswertbar sind.

5.2 Verschiedene Methoden zur Schallabsorptionsmessung

Einen Überblick über die Schallabsorptionsmessungen gibt W. Schaaffs (44). Dabei unterscheidet er bei den Pulsmethoden das Puls-Echoverfahren, die Pulsspektrumanalyse und

das Pulsdurchstrahlungsverfahren.

Beim Puls-Echoverfahren wird das Abklingen der Echos des Pulses in der Probe betrachtet. Die Dämpfung wird durch Vergleich der Amplituden der einzelnen Reflexionen mit einer Abklingkurve oder durch Vergleich der Amplitudenhöhen von je 2 Echos zueinander gemessen. Beschrieben wird dieses Verfahren bei J.H. Andreae et al. (45) und H.H. Barrett (46).

Bei der Pulsspektrumanalyse wird die Frequenzzusammensetzung eines breitbandigen Pulses vor und nach dem Durchgang durch die Probe verglichen. Eine gute Beschreibung findet sich bei E.P. Papadakis et al. (47).

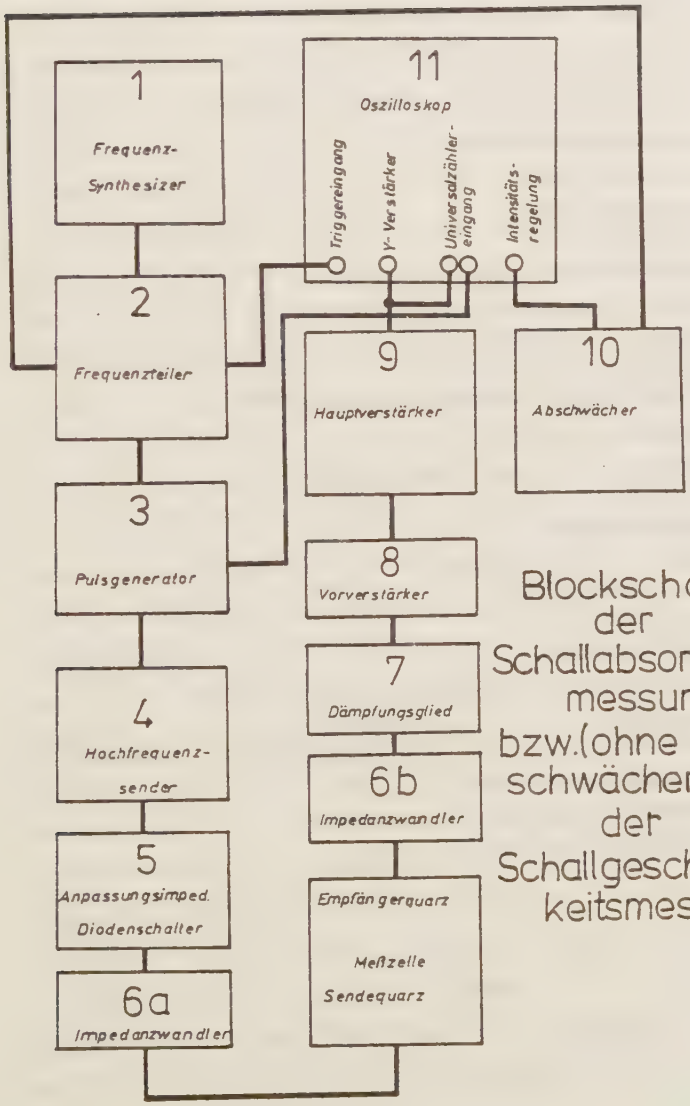
Beim Pulsdurchstrahlungsverfahren wird ein einmaliger Durchgang des Pulses durch die Probe ausgewertet. Anschließend wird er mit einem Referenzsignal verglichen. Diese Methode wird ebenfalls von J.H. Andreae et al. (45) beschrieben und wird zur Absorptionsmessung in dieser Arbeit verwendet.

6. Elektronischer Aufbau

Abbildung 1 zeigt den elektronischen Aufbau für die Geschwindigkeits- und Absorptionsmessung. Ein ähnlicher Aufbau, aber mit teilweise anderen Geräten, wurde auch von D.H. Chung et al. (48) verwendet. Sie benutzten jedoch ihren Aufbau, um die Schallgeschwindigkeit nach der Pulse-Echo-Overlap Methode (s. Literaturstelle 41) zu bestimmen. Ebenso gestattete ihr Aufbau die Messung der Schallabsorption. Im Gegensatz zu der Pulse-Echo-Overlap Methode wird in dieser Arbeit, wie schon erwähnt, die Transit-Time Methode angewendet. Außerdem wird statt der Einkristallmethode das Zweikristallsystem gewählt. Eine Zusammenstellung der Geräte gibt Tabelle 2.

6.1 Elektronischer Aufbau für die Schallgeschwindigkeitsmessung

Die elektrische Anordnung für die Geschwindigkeits- und Absorptionsmessung ist aus Abb. 1 ersichtlich. Dabei sind für die Geschwindigkeitsmessung der Abschwächer 10 und die zu und von diesem Gerät führenden Leitungen als nicht vorhanden anzusehen. Die Anlage wurde so gestaltet, daß, wenn gute Echos vorhanden sind, auch nach der genaueren Pulse-Echo-Overlap Methode gemessen werden kann, wenn die Genauigkeit der Transit-Time Methode nicht ausreichen sollte.



Blockschema der Schallabsorptions-messung bzw.(ohne Abschwächer 10) der Schallgeschwindigkeitsmessung

Abb. 1

Tabelle 2

Zusammenstellung der elektronischen Geräte

	Funktion/Firma, Typ
1	Frequenz-Synthesizer Hewlett-Packard 3320 A (L 3)
2	Frequenzteiler Matec 122 B (L 4)
3	Pulsgenerator Hewlett-Packard 214 A (L 3)
4	Hochfrequenzsender Arenberg PG 650-CVJd (L 5)
5	Anpassungsimpedanz 93 Ohm/50 Ohm, Tektronix 011-058 (L 6)
6a,b	Impedanzwandler Matec 60 } je nach Frequenzbereich (L 4) Matec 80 }
7	Dämpfungsglied Texscan RA 54 (L 7)
8	Vorverstärker Matec 254 (L 4)
9	Hauptverstärker Matec 625 (L 4)
10	Abschwächer Matec 2470 A (L 4) mit Schreiber Linseis LS 247090 (L 8)
11	Zweikanaloszillograph Tektronix 7704 A (L 6) Universalzähler 7 D 15

Der Frequenz-Synthesizer 1 erzeugt eine feste sinusförmige Schwingung zwischen 0.01-13 MHz und bis zu 1V effektiv. Außerdem besitzt dieses Gerät die hohe Frequenzstabilität von $1 \cdot 10^{-5}$ der Anzeige pro Jahr. Der Frequenzteiler 2 schafft die Möglichkeit, die Hochfrequenzschwingung einmal in der ursprünglichen Größe als auch um einen Faktor 10, 100 oder 1000 verkleinert abzunehmen (nur wichtig für die Pulse-Echo - Overlap Methode). Außerdem wandelt er die Sinusschwingung in steilansteigende Nadelimpulse um, deren Frequenz derjenigen entspricht, die am Frequenz-Synthesizer vorgegeben wurde. Mit diesen Nadelimpulsen wird einmal der Oszillograph 11 synchronisiert, zum anderen dienen sie dazu, den Pulsgenerator 3 zu triggern. Mit Hilfe des Pulsgenerators 3 werden aus den Nadelimpulsen Rechteckpulse geformt, deren Pulsbreite im Bereich von (0,05 - $1 \cdot 10^4$) µs eingestellt werden kann. Dabei darf jedoch ein Duty-Cycle ($= \frac{\text{Pulsweite}}{\text{Periodendauer}} \cdot 100$) Verhältnis von 25% nicht überschritten werden. Außerdem gestattet der Pulsgenerator noch die Abnahme eines Triggerpulses, der als Referenzpunkt für die Ermittlung der Zeit für die Geschwindigkeitsmessungen gilt, was im Abschnitt 8 noch näher beschrieben werden wird. Die Rechteckpulse, deren Amplituden wenigstens 10 V positiv sein müssen, steuern nun den Hochfrequenzsender 4 an, der für die Zeitdauer einer Pulsweite eine Folge von Hochfrequenzschwingungen (bis max. 180 MHz) erzeugt. Dabei beträgt die Spitze-zu-Spitzespannung bis zu 500 V in 93 Ohm. Die Hochfrequenzschwingungen gelangen nun

durch eine Anpassungsimpedanz von 93 Ohm auf 50 Ohm und durch einen Diodenschalter (er soll verhindern, daß Reflexionen in den Hochfrequenzsender zurückgelangen) zu dem Impedanzwandler 6a. Der Impedanzwandler 6a dient dazu, den Wellenwiderstand der Koaxialkabel (50 Ohm) an die hohe Impedanz des Sendequarzes anzupassen. Nach dem Durchlaufen der Probe wird das Signal von dem Empfängerquarz aufgenommen. Dabei wird das Signal aufgespalten. Ein Teil wird dem Impedanzwandler 6b zugeführt, ein Teil wird wieder in die Probe gesendet und führt dann zur Ausbildung von Echos. Der Impedanzwandler 6b paßt die hohe Impedanz des Empfängerquarzes an die niedrige Impedanz des Koaxialkabels (50 Ohm) an. Im Dämpfungsglied 7 wird die Amplitude so angepaßt, daß sie gut von den nachfolgenden Verstärkern verarbeitet werden kann. Im Vorverstärker 8 können die einlaufenden Signale in 3 Stufen um je 13 dB verstärkt werden (Frequenzbereich 50 Hz bis 400 MHz). Ebenso wie der folgende Hauptverstärker 9 ist der Vorverstärker 8 durch einen eingebauten Diodenschalter geschützt und kann dadurch Pulsen bis zu 1 kW widerstehen, ohne zerstört zu werden. Die Verstärkung des Hauptverstärkers 9 (2 MHz - 200 MHz) ist kontinuierlich zwischen 40 dB und 80 dB einstellbar. Die Ausgangssignale des Verstärkers 9 können wahlweise sinusförmig oder (nach einer geräteinternen Integration) als Video-Signale gewählt werden. Für Schallgeschwindigkeitsmessungen werden die sinusförmigen Ausgangssignale des Verstärkers auf dem Oszillograph 11 dargestellt und gleich-

zeitig, über dem im Oszillographen sitzenden Universalzähler, die Zeit zu dem Referenzsignal des Triggerpulses des Pulsgenerators 3 gemessen. Durch Mittelung können Zeitintervallmessungen bis zu 6 ns mit einer Auflösung bis zu 0,1 ns durchgeführt werden.

6.2 Elektronischer Aufbau für die Schallabsorptionsmessung

Für die Schallabsorptionsmessung bleibt der Aufbau, wie er im Kapitel 6.1 beschrieben wurde, bis zum Hauptverstärker 9 unverändert. Im Gegensatz zur Schallgeschwindigkeitsmessung werden nun nicht mehr die Radiofrequenzsignale, sondern die Video-Signale dem Oszillographen 11 zugeführt. Außerdem werden die Signale zum Abschwächer 10 gesendet. Mit Hilfe der beiden voneinander unabhängigen Verzögerungskreise des Abschwächers ist es möglich, die Amplitudenhöhe zweier ausgewählter Echosignale oder eines ausgewählten Signals (z.B. des Durchgangssignals) mit einem inneren Referenzsignal in einem logarithmischen Verstärker zu vergleichen. Die Differenz wird auf einer dB Skala am Gerät oder auf einem angeschlossenen Schreiber ausgegeben. Synchronisiert wird der Abschwächer über ein Triggersignal, das vom Frequenzteiler 2 abgenommen wird. Damit festgestellt werden kann, welches Signal oder welche Signale verglichen werden, gibt der Abschwächer parallel zur Messung eines Signals einen Puls, der zur Z-Achsenmodulation des Oszillographen 11, d.h. zur Intensitätsänderung des

Elektronenstrahls benutzt wird. Eine Photographie der elektronischen Geräte ist in Abb. 2 zu sehen.

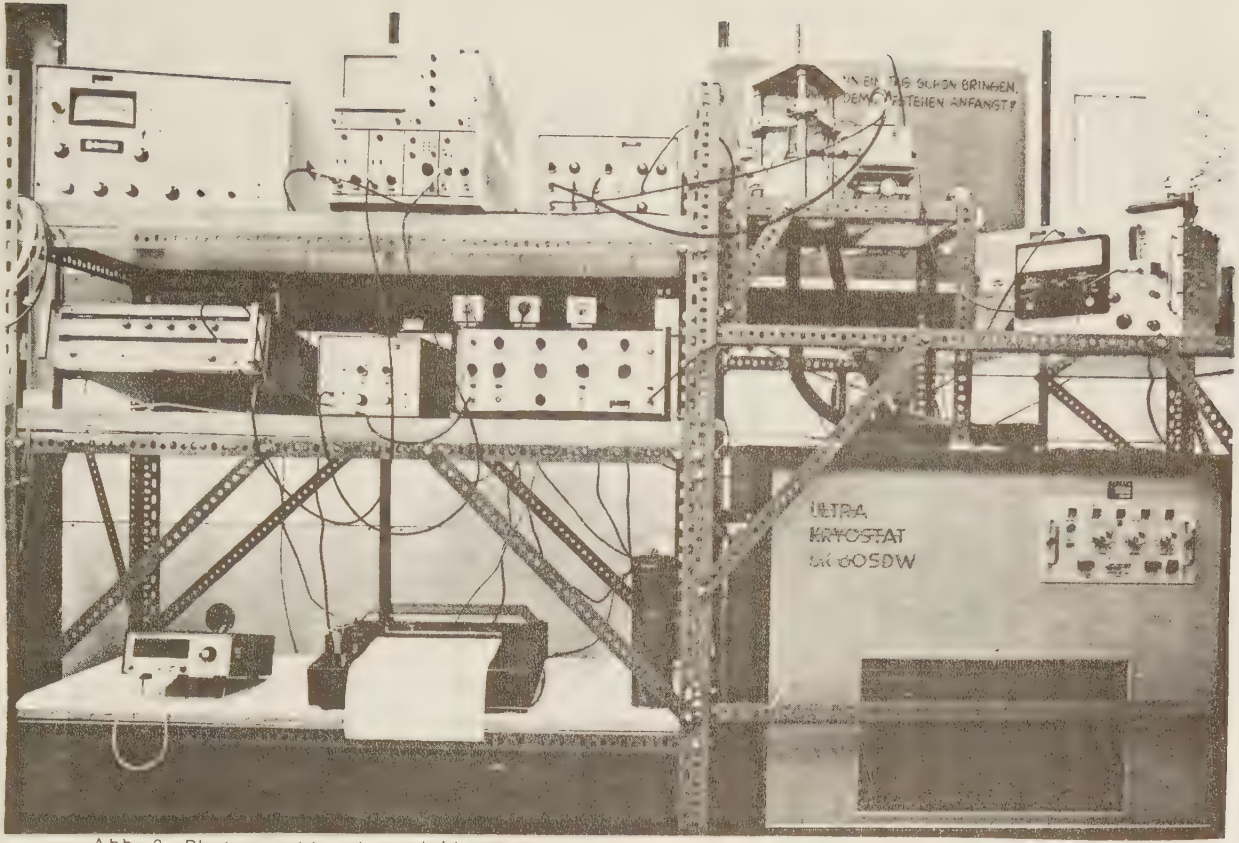


Abb. 2 Photographie der elektronischen Gerate

7. Mechanischer Aufbau

Es wurde eine Anordnung mit einer veränderlichen Meßstrecke zwischen den Quarzen gewählt. Dies hat den Vorteil, daß zum einen die Messungen leichter auswertbar sind, zum anderen der Abstand zwischen den Quarzen nicht schon vor der Messung festgelegt werden muß. Um größere Korrekturen aufgrund der Verbreiterung des akustischen Schallfeldes zu vermeiden, muß im Bereich der Fresnel-Zone gemessen werden (49). Obwohl der Druck entlang der Ausbreitungsachse beträchtlich variiert, führt der Quarz eine Mittelung in der gesamten Fresnel-Zone aus, so daß die Druckänderungen klein sind (50). Für die Fresnel-Zone gilt folgende Bedingung $d < \frac{D^2}{4\lambda}$ (d = Abstand zum Sendequarz, D = Durchmesser des Quarzes, λ = Wellenlänge). Für die Normaldruckapparatur folgt damit ein $d \leq 0{,}13$ m ($f \geq 1$ MHz, $v \leq 3 \cdot 10^3 \text{m s}^{-1}$, $D = 0{,}04$ m). Bei geplanten Abstandsänderungen, die kleiner als 5 cm sein sollten, war somit sicher, daß bei allen Frequenzen in der Fresnel-Zone gearbeitet wurde.

7.1 Mechanischer Aufbau für Normaldruckmessungen

7.1.1 Normaldruckzelle für Flüssigkeitsmessungen

Für erste orientierende Messungen wurde eine Verstelleinrichtung (s. Abb. 3) und eine Zelle nach der Einkristallmethode gebaut (Abb. 4). Die Verstelleinrichtung besteht aus einer Bodenplatte, auf der drei Wellenstahlsäulen senk-

recht befestigt sind. Auf den Wellenstahlsäulen wurde eine Deckplatte fest angebracht. In der Mitte der Deckplatte wurde eine Mutter befestigt, durch welche eine Trapezgewindespindel nach oben und unten gedreht werden konnte. Am unteren Ende der Trapezgewindespindel sitzt eine Mittelplatte. Mit Hilfe eines in die Mittelplatte eingebauten Kugellagers wird erreicht, daß diese sich zwar mit der Spindel auf und ab bewegen kann, sich selbst dabei aber nicht dreht. Geführt wird die Mittelplatte über drei an den Rändern angebrachten Kugelbüchsen, die auf den Wellenstahlsäulen laufen. Durch diesen Aufbau wird eine senkrechte Führung des mittels dreier Stangen an der Mittelplatte befestigten Kolbens erreicht. Die Stangen tragen an beiden Enden ein Gewinde. Eine Seite wird in die passende Gewindebohrung des Kolbens gedreht, die andere Seite wird durch eine Bohrung der Mittelplatte gesteckt und mit einer Mutter an dieser angeschraubt. Dadurch besteht die Möglichkeit, den Kolben vom Aufbau abzunehmen, um so z.B. leichter einen Schwingquarzwechsel durchführen zu können. Der Kolben 2* wird zur Messung in den Meßzylinder 1 geführt, in den zuvor die Substanz gefüllt wurde. Durch den beweglichen Kolben geht isoliert die elektrische Zuführung 4 über eine Nickelscheibe 5 zu dem Quarzschwinger 6. Die Teflonscheibe 7 dient zur Halterung und zur elektrischen Isolierung. O-Ringe 8 dichten den Kolben zum Zylinder. Zwei verschließ-

---

*die angegebenen Zahlen beziehen sich auf die Abb. 4

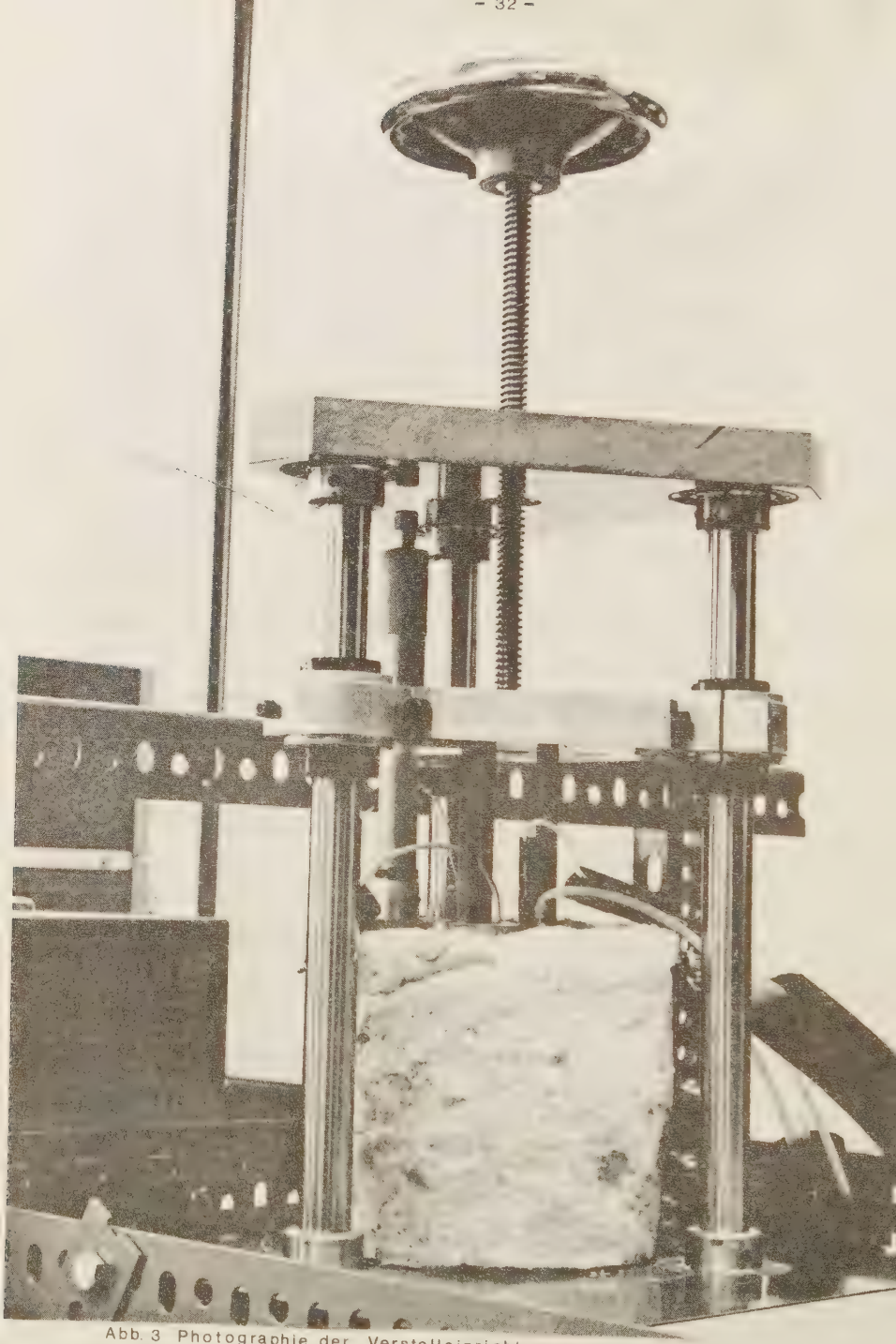


Abb. 3 Photographie der Verstelleinrichtung

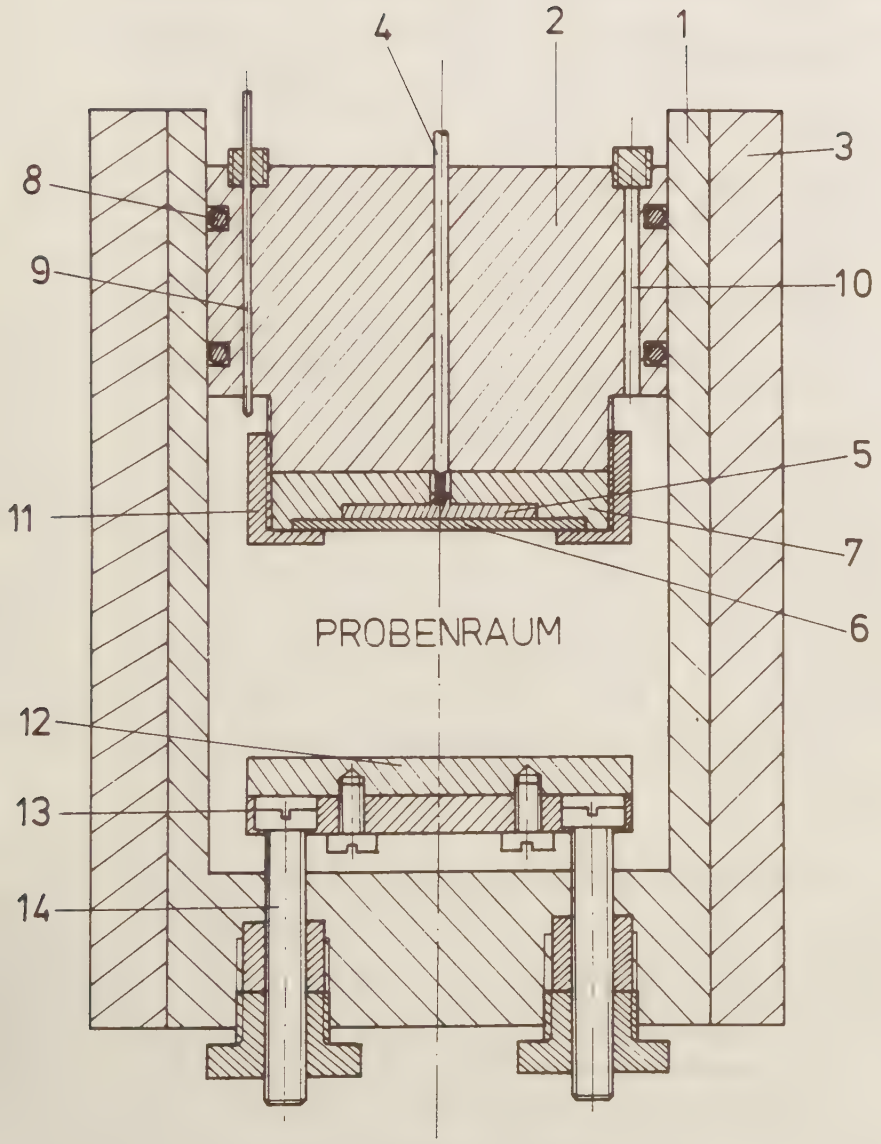


Abb. 4 Zelle für die Einkristallmethode

Bezeichnungen zu Abbildung 4

1 Meßzylinder

2 Kolben

3 Kühlmantel

4 Elektrische Zuführung

5 Nickelscheibe

6 Quarz

7 Teflonscheibe

8 O-Ring

9 Längsbohrung zur Belüftung

10 Längsbohrung für das Thermoelement

11 Stahlbügel

12 Reflektor

13 Stahlplatte

14 Stellschrauben

bare Längsbohrungen 9 im Kolben dienen zur Belüftung des Meßraumes bzw. zur Aufnahme eines Thermoelementes 10. Durch die Belüftungsbohrung kann die Probe beim Hereindrücken des Kolbens in den Zylinder 1 in ein Vorratsgefäß entweichen.

Am Boden des Zylinders 1 befindet sich eine hochpolierte Edelstahlplatte 12 (die Abweichungen in der Planparallelität waren kleiner als 1 µm) zur Reflexion der Ultraschallwellen. Diese Edelstahlplatte ist auf einer anderen Stahlplatte 13 festmontiert, welche über drei jeweils um 120^{o} versetzte Stellschrauben 14 ihre Lage etwas ändern kann, so daß die Edelstahlplatte genau parallel zum Quarz eingestellt werden kann. Z.B. soll der Winkel zwischen Reflektor und Quarz bei 70 MHz und einer Quarzprobe nicht größer als $5 \cdot 10^{-6}$ rad($\approx$ 1 s) sein (51).

Die Verschiebung des Kolbens kann mit Hilfe einer seitlich angebrachten Mikrometerschraube der Firma Helios (L 9) gemessen werden. Die Ablesegenauigkeit beträgt $1 \cdot 10^{-2}$ mm.

7.1.2 Normaldruckzelle für Flüssigkeits- und Festkörpermessungen

Da mit der beschriebenen Anordnung im festen Zustand keine Signale empfangen werden konnten, wurde zunächst eine neue Meßzelle mit getrenntem Sende- und Empfängersystem entwikkelt. Weiterhin war es erforderlich, einen neuen Aufbau

zu konstruieren, da die weiteren Messungen zeigten, daß ein reproduzierbarer Anpreßdruck erforderlich ist.

Den Aufbau zeigt Abb. 5. Anstatt wie bisher über drei wird die Mittelplatte (aus Aluminium) nun über vier Schienen (vier Wellenstähle mit vier Kugelbüchsen) geführt. Dadurch konnte eine bessere vertikale Ausrichtung erreicht werden. Die Verschiebung der Mittelplatte und des an ihr hängenden Kolbens erfolgte nun durch Drehen der Spindel mittels eines Drehmomentschlüssels [Drehmometer mini (1-12)Nm] (L 10). Auf diese Weise kann (je nach Einstellung des Drehmomentschlüssels) ein exakter und reproduzierbarer Wert des in vertikaler Richtung wirkenden Druckes eingestellt werden. Die Verschiebung des oberen Kolbens - und damit die Änderung der Wegstrecke, die das Signal durchlaufen muß - wird wie bisher mit einer Mikrometerschraube gemessen. Ansonsten entspricht der Aufbau dem schon in Kapitel 7.1.1 beschriebenen.

In Abb. 6 ist nun die neu konstruierte Zelle, bestehend aus Kolben, Zylinder und Boden zu sehen. Die Ziffern 1-14 entsprechen bis auf Ziffer 12 denjenigen der Abb. 4. Ziffer 12 bedeutet jetzt die Halterung aus Edelstahl für das Empfängersystem. Damit das gesamte Empfängersystem eingebaut werden konnte, mußte der Zylinderboden 15 von der Zylinderwand getrennt werden können; deshalb erhielten der Boden und die Zylinderwand ein Gewinde, so daß sie ineinander geschraubt

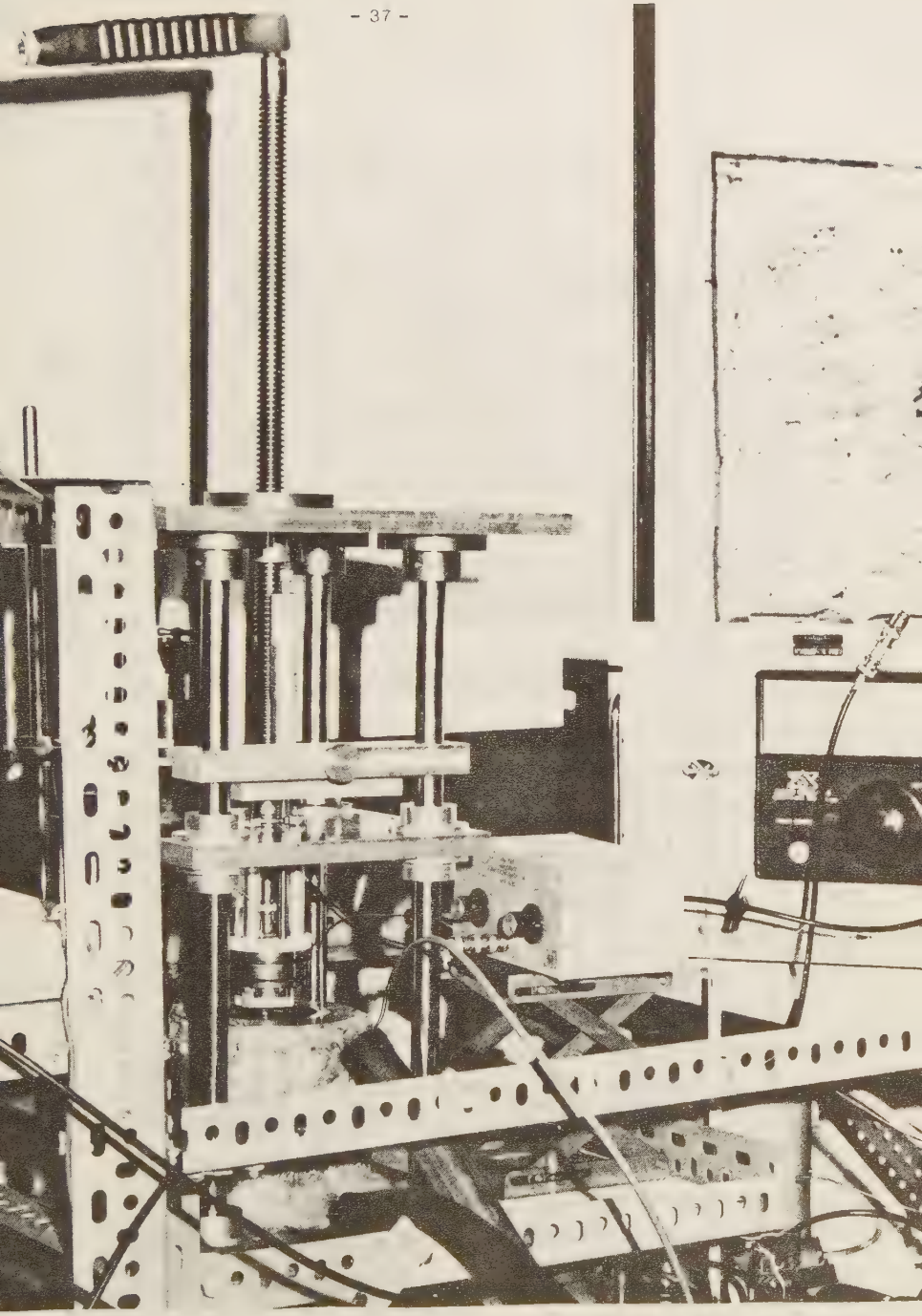


Abb. 5 Photographie der verbesserten Verstelleinrichtung

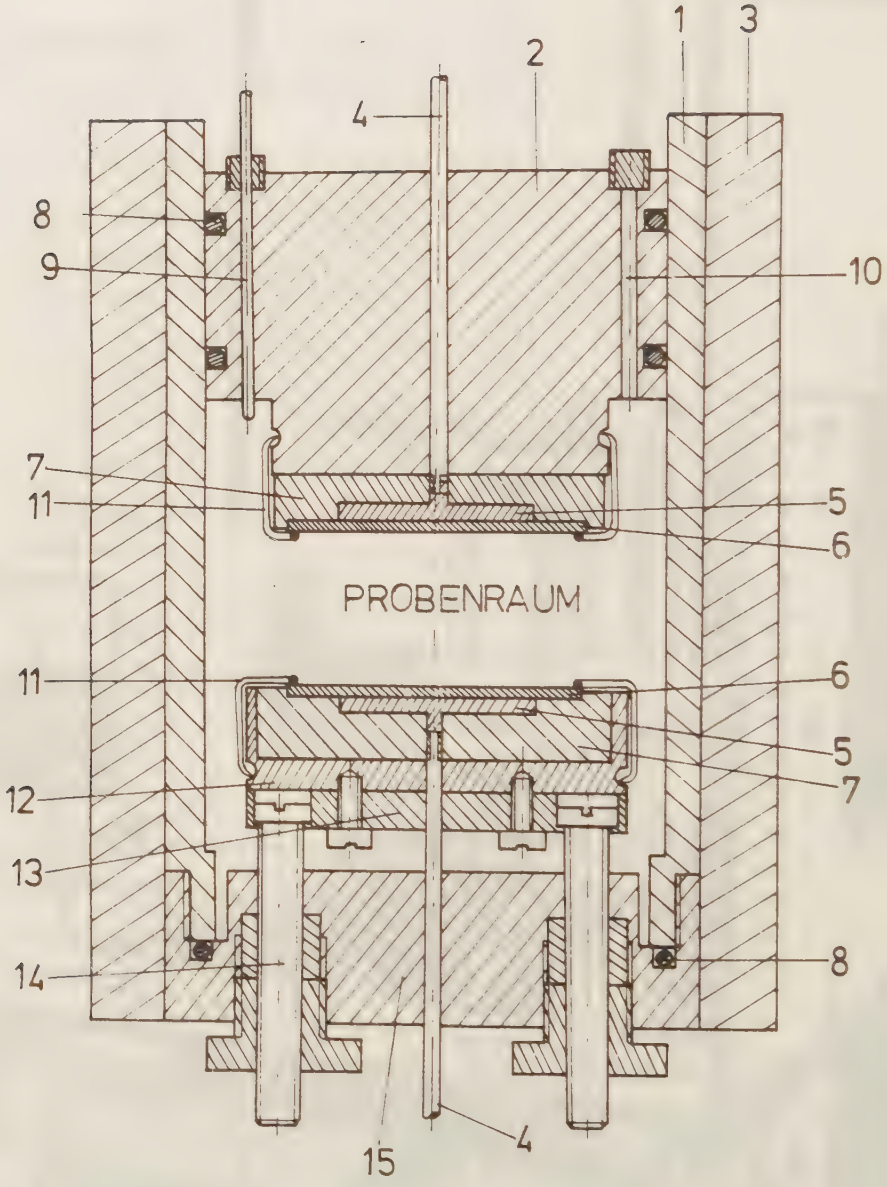


Abb. 6 Zelle für die Zweikristallmethode

wandung des Kühlmantels wurde mit Polyurethanschaum isoliert.

Im Bereich zwischen 177 und 350 K ist ein Kühlmantel konstruiert worden, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Temperaturen oberhalb Raumtemperatur werden durch einen im Kühlmantel eingebauten Mantelheizleiter erreicht. Ein ähnlicher Aufbau wurde auch von Landau (3) benutzt. Im Gegensatz zu dem von ihm beschriebenen System wurde jedoch auf einen Schnellkühlmantel verzichtet und anstatt der Heizstäbe ein Mantelheizleiter benutzt.

Über eine Kaskadenschaltung zweier Dampfblasenpumpen wird der flüssige Stickstoff aus einem Vorratsgefäß in den Kühlmantel gedrückt. Dabei läßt sich die Fördermenge über die Dampfblasenpumpen regeln. Der Kühlmantel ist innen mit Aluminiumspänen gefüllt, über die der flüssige Stickstoff hinunterrieselt. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, so wird der Stickstoffstrom gerade so stark eingestellt, daß die Temperatur langsam weitersänke, wenn nicht gegengeheizt würde. Dazu ist der Mantelheizleiter mit einem Temperaturmeßgerät und Regelgerät der Fa. Knauer (L 12) verbunden. Über einen im Kühlmantel sitzenden Temperaturmeßfühler wird die Ist-Temperatur ermittelt und mit der an dem Temperaturmeßgerät eingestellten Temperatur verglichen. Abweichungen werden dann über die Heizung ausgeglichen. Die Temperatur wurde weiter über ein Chromel-Alumel Thermoelement gemessen,

das an einen Linseis Schreiber (L 8) angeschlossen ist. Das Thermoelement wird durch den Kolben direkt in die Probe geführt.

7.2 Aufbau des Tieftemperatur-Hochdruckautoklaven

7.2.1 Autoklav

Für die Hochdruckmessungen wurde ein schon am Lehrstuhl vorhandener Autoklav umgearbeitet. Da die Innenbohrung von 30 auf 40 mm erweitert werden mußte, sank der höchstzulässige Druck von 300 auf 100 MPa. Zusätzlich wurde noch ein zweiter Bridgmanstempel eingebaut und eine weitere Zuführung für ein Thermoelement durch den Autoklaven gebohrt. Einen Querschnitt durch den Autoklaven zeigt Abb. 7. Der Autoklav selbst besteht aus Amagnit 3974 (L 13). Dieser Stahl zeichnet sich durch eine hohe Fließgrenze $\sigma_{0,2}$ und eine große Zugfestigkeit σ_B aus. Die chemische Zusammensetzung und die mechanischen Eigenschaften gibt Tabelle 3 an.

Der Autoklav wird oben und unten durch je einen Bridgmanstempel verschlossen. Der untere Stempel besteht aus Inconel 718 (L 14), der obere Stempel aus Nimonic 90. Als Dichtungen werden Teflonringe benutzt. Ein guteingepaßter Druckring aus einer Kupfer-Beryllium Legierung hindert das Teflon daran, entlang des Stempels herauszufließen. Durch eine Schraube wird der Bridgmanstempel über den Druckring und

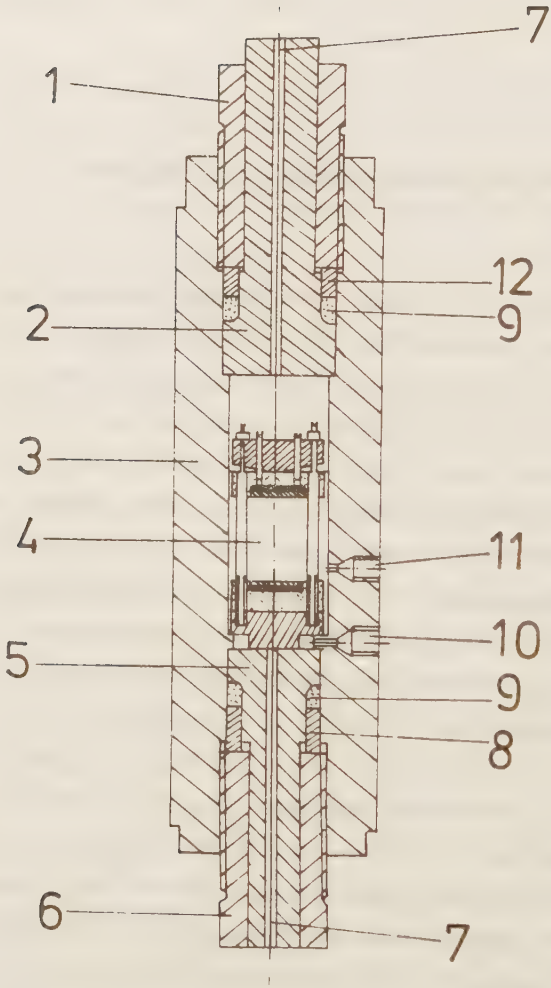


Abb. 7 Hochdruckautoklav

Bezeichnungen zu Abbildung 7

1 Schraube (CuBe Legierung)

2 Bridgmanstempel (Nimonic 90)

3 Autoklav (Amagnit)

4 Meßzelle

5 Bridgmanstempel (Inconel)

6 Schraube (Inconel)

7 elektrische Durchführung

8 Druckring (Nimonic 90)

9 Teflondichtung

10 Anschluß für Thermoelement und Bohrung zum Evakuieren

11 Druckanschluß

12 Druckring (CuBe Legierung)

Chemische Zusammensetzung (in %)

Cr 23,5	Si 0,3
Nb 0,12	P < 0,04
Mo 2,7	S 0,025
Fe 50,8	Mn 6,5
C < 0,03	Ni 15,5
	N 0,43

Mechanische Eigenschaften

Temperatur	Fließgrenze $\sigma_{0,2}$	Zugfestigkeit σ_B
K	N mm^{-2}	N mm^{-2}
77	1000	1600
298	760	1100

Tab. 3 Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften von Amagnit 3974

das Teflon in seinen Sitz gepreßt. Der Vordruck ist nötig, um den Autoklaven auch bei tieferen Temperaturen zu dichten, da Teflon mit fallender Temperatur schrumpft. Beide Bridgmanstempel enthalten eine Bohrung von 3,4 mm Durchmesser, durch die die elektrischen Zuleitungen für die Meßzelle geführt werden. Damit das Herausziehen der Stempel keine Schwierigkeiten bereitet, befindet sich am oberen Ende der Stempel ein Gewinde, auf das für den Ausbau eine Überwurfmutter gedreht wird.

Seitlich am Autoklaven befindet sich der Druckanschluß. Der Kapillaranschluß erfolgt über eine Konusdichtung. 6,5 cm tiefer befindet sich die Bohrung, durch die das Thermoelement in den Autoklaven geführt und der Autoklav evakuiert wird. Der Kapillaranschluß erfolgt wieder über eine Konusdichtung.

7.2.2 Elektrische Durchführungen

Zwei Probleme standen bei den elektrischen Durchführungen im Vordergrund: zum einen sollten sie druckdicht gegen die Außenatmosphäre sein, zum anderen sollten sie einen Wellenwiderstand von (50 ± 5) Ohm besitzen, was einer guten Anpassung entspricht.

Der Wellenwiderstand von 50 Ohm wird angestrebt, damit es am Übergang Koaxialkabel-Stempel nicht zu Reflexionen kommt. Für den Reflexionsfaktor r gilt (52)

$$r = \frac{Z_2 - Z_1}{Z_2 + Z_1} \qquad (15)$$

mit Z_2 = Wellenwiderstand des Stempels und Z_1 = Wellenwiderstand des Zuleitungskoaxialkabels. Für $Z_2 = Z_1$ wird aber gerade r = 0, d.h. es entstehen keine Reflexionen. Da der Stempel mit der elektrischen Durchführung ein Koaxialkabel darstellt, läßt sich sein Wellenwiderstand nach der folgenden Gleichung (52) berechnen

$$Z = \sqrt{\frac{\mu_o}{\varepsilon_o}} \sqrt{\frac{\mu'}{\varepsilon'}} \quad \frac{1}{2\pi} \ln \frac{D}{d} \tag{16}$$

μ_o = magnet. Feldkonstante

ε_o = elektr. Feldkonstante

μ' = Permeabilitätszahl des den Leiter umgebenden Mediums

ε' = Dielektrizitätszahl des den Leiter umgebenden Mediums

D = Außendurchmesser des Dielektrikums

d = Außendurchmesser des Leiters

Einsetzen der Werte für μ_o, ε_o und $\mu' \approx 1$ ergibt

$$Z = \frac{60}{\sqrt{\varepsilon'}} \ln \frac{D}{d} \tag{17}$$

Als Isoliermaterial zwischen Leiter und Stempel wurde RCH 1000, ein Hochdruckpolyäthylen benutzt mit $\varepsilon' = 2{,}28$. Daraus erfolgt ein Durchmesserverhältnis $\frac{D}{d} = \frac{3{,}6}{1}$.

Weiterhin sollte die Durchführung druckdicht gegen die Atmosphäre sein. Dazu wurde die Stempelunterseite aufgebohrt. Der Leiter aus Stahldraht wurde in eine durchbohrte Stahlscheibe hart eingelötet. Die Stahlscheibe wurde in eine Teflonpackung gelegt, die mit Hilfe einer Schlitzschraube gegen das RCH 1000 gedrückt wurde. Dadurch wurde die Durchführung gedichtet. Die Schlitzschraube schließt mit dem Stempelboden ab, so daß nur noch der Stecker des Innenleiters hervorragt, auf dem die Meßzelle aufgesetzt

wird. Am anderen Ende des Stempels mündet der Leiter in einen Koaxialstecker, der mit dem Stempel verschraubt ist.

Nach dem zuvor geschilderten Prinzip wurde bei jedem Stempel verfahren.

7.2.3 Meßzelle

Die in der Abbildung 7 eingezeichnete Meßzelle zeigt die erste Konstruktion. Ober- und Unterteil werden durch drei dünne Stangen auseinandergehalten. Zur elektrischen Isolierung der Unterseite der Quarze von der übrigen Apparatur ist sie mit der Nickelplatte in RCH 1000 gelegt worden. Das Oberteil besitzt außerdem noch drei um 120° versetzte Einstellschrauben. Die ganze Anordnung hat sich aber als zu instabil erwiesen, wobei die mangelnde Festigkeit vor allem durch die Stangen hervorgerufen worden ist, so daß Ober- und Unterteil leicht gegeneinander verdreht werden konnten. Außerdem hat sich das Verbindungskabel zwischen eingebauter Zelle und der elektrischen Durchführung am Bridgmanstempel als störend erwiesen, da es öfter zwischen Bridgmanstempel und Autoklav eingeklemmt worden ist; deshalb ist eine neue Meßzelle entwickelt worden, deren Aufbau Abb. 8 zeigt. Sie besitzt oben und unten zwei elektrische Anschlußbuchsen, in die die Anschlußstecker der beiden Bridgmanstempel passen. Stecker und Buchse sollen bei jedem Einsetzen ineinandergreifen; deshalb ist der Zylindertopf 3 der Zelle (aus

Edelstahl) an den Innendurchmesser des Autoklaven angepaßt worden. Damit die Substanz ungehindert von oben nach unten fließen kann, und um Druckgradienten zu vermeiden, hat der Zylindertopf außen vier Abflachungen erhalten. In den Zylindertopf werden nun zwei weitere Zylinder 6 (Edelstahl) eingesetzt, deren Außendurchmesser dem Innendurchmesser des Zylindertopfes 3 angepaßt worden sind. Die beiden Zylinder werden zur Isolierung mit Lavastein ausgekleidet. Durch eine jeweils mit RCH 1000 verkleidete Bohrung 2 werden die elektrischen Zuführungen in das Innere der Zylinder geführt. Über eine Feder, die den Quarz gleichzeitig gegen den Abstandszylinder 5 drückt, wird der elektrische Kontakt zum Quarz (L 15) hergestellt. Auseinandergehalten werden die beiden Schwingquarze von dem Abstandszylinder 5. Er dient weiterhin als Ableitungselektrode für die Schwingquarze und liegt auf Erdpotential. Die Höhe des Abstandszylinders weist eine Abweichung von weniger als 0,01 mm auf. Dies ist erforderlich, damit sich die Quarze parallel zueinander ausrichten.

Die Zylinder 6 und der Abstandshalter 5 werden durch die Verschraubung 1, die in den Zylindertopf 3 gedreht wird, gegeneinandergedrückt.

Damit die Substanz gut in das Innere der Meßzelle gelangen kann, wurde der Zylindertopf mit seitlichen Schlitzen und der Abstandszylinder mit Bohrungen versehen.

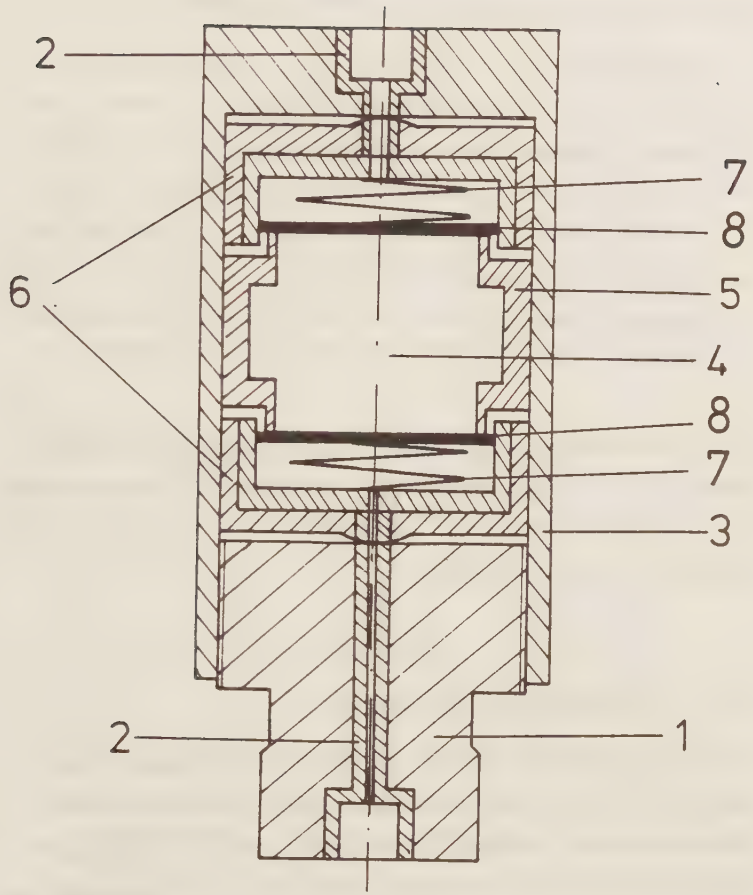


Abb. 8 Meßzelle zum Einbau in den Hochdruckautoklaven

1 = Schraube
2 = RCH 1000
3 = Zylindertopf
4 = Probenraum
5 = Abstandszylinder
6 = Zylinder
7 = Feder
8 = Quarze

7.2.4 Thermostatisierung und Temperaturmessung

Zur Thermostatisierung wird wieder ein zylindrischer Kühlmantel aus Messing verwendet. Sein Innendurchmesser wurde am Außendurchmesser des Autoklaven angepaßt. Außen wurde der Messingkühlmantel wieder mit einer Polyurethanschaumstoffschicht zur Isolierung überzogen. Die Kühlflüssigkeit wurde mit dem erwähnten Kryostaten der Fa. Lauda (L 11) thermostatisiert. Der Arbeitsbereich war wie schon erwähnt (318-220)K.

Die Temperatur wird über ein Chromel-Alumel Thermoelement gemessen, das an einem Linseis Schreiber (L 8) angeschlossen ist. Durch den seitlichen Anschluß am Autoklaven (s. Abb.7) war es in direkter Berührung mit der Probe.

7.2.5 Druckerzeugung und -messung

Die Druckerzeugung erfolgt mit einer Spindelpresse der Fa. Nova (L 16). Als Druckübertragungsmedium wird die Probensubstanz selbst gewählt. Das hat den Vorteil, daß auf ein Trennsystem verzichtet werden kann. Die verwendeten Ventile und Kapillaren sind herkömmlicher Bauart und stammen von der Fa. Nova (L 16). Die Druckmessung erfolgt mit einem Manometer der Fa. Heise (L 17) für den Bereich (0,1-100)MPa. Das Thermoelement wird mit Hilfe eines Konus gedichtet. Das Thermoelement ist in dem Konus hart eingelötet.

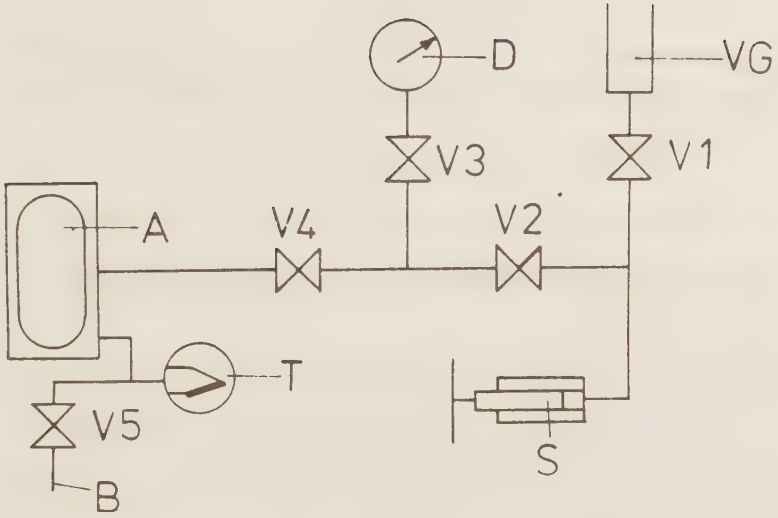


Abb. 9 Hochdruckversorgungseinrichtung

A	Autoklav
B	Belüftung
D	Druckmesser
S	Spindelpresse
T	Thermoelement
V1-V5	Ventile
VG	Vorratsgefäß

8. Meßvorgang und -auswertung

8.1 Schallgeschwindigkeitsmessung

Der elektronische Aufbau für die Geschwindigkeitsmessung wurde schon im Kapitel 6.1 beschrieben, der mechanische Aufbau im Kapitel 7.

8.1.1 Geschwindigkeitsmessung mit Hilfe der Normaldruckapparatur

Zu Beginn der Messung wird der Zylinder bis etwa 2 cm unterhalb des oberen Randes mit der Meßsubstanz gefüllt. Sodann wird der Kolben durch Drehen der Spindel in den Zylinder gefahren. Die Luft über der Substanz wird dabei durch die Entlüftungsbohrung in das Vorratsgefäß und von dort nach außen gedrückt. Der Kolben wird soweit in den Zylinder geführt, bis sein oberer Rand mit dem Zylinderrand abschließt. Dadurch wird soviel Substanz in das Vorratsgefäß gedrückt, daß dieses zu etwa einem Viertel gefüllt ist. Anschließend wird die Mikrometerschraube mit Hilfe zweier Halterungsstäbe montiert, die durch eine Schraube auf die Wellenstähle gepreßt werden. Die Stäbe sitzen dabei zwischen der Deckplatte des Aufbaus und der beweglichen Mittelplatte. Damit die Stäbe bei jeder Montage auf der gleichen Stelle festgeklemmt werden, existiert eine Abstandsstange, die die Entfernung zur Deckplatte festlegt.

Danach wird versucht, ein Signal auf dem Oszillographenschirm zu erhalten. Dazu wird zunächst der Hochfrequenzsender ungefähr auf die Grundfrequenz der Quarze eingestellt oder ein ungeradzahliges Vielfaches davon. Sodann werden die beiden Impedanzwandler so eingestellt, daß ein maximales Durchgangssignal auf dem Schirm zu sehen ist. Dies bedeutet dann maximale Anpassung zwischen dem 50 Ohm Wellenwiderstand der Zuleitungen und der hohen Impedanz des Quarzes. Nun wird versucht, die Quarze möglichst parallel zueinander einzustellen. Dazu werden die drei Verstellschrauben abwechselnd so verstellt, daß sich ein maximales Durchgangssignal ergibt. Anschließend wird die Frequenz am Hochfrequenzsender auf Resonanz eingestellt. Die Einstellung der Impedanzwandler wird noch einmal überprüft und gegebenenfalls korrigiert. Die Zeitbasis des Oszillographen wird nun so eingestellt, daß gerade noch das Durchgangssignal auf dem Schirm sichtbar ist. Der Oszillograph wird auf Zwei-Kanalbetrieb gestellt. Mit Hilfe eines einstellbaren Gate-Impulses wird der Zeitraum bestimmt, in dem der Universalzähler messen soll. Der Zähler beginnt nun mit der Zeitmessung beim ersten Überschreiten des eingestellten Triggerpegels (Referenzpuls) und endet nach Ablauf des Gate-Impulses, wenn der eingestellte Triggerpegel wieder überschritten wird. Die wirkliche Meßzeit läßt sich durch Darstellung des Pseudogates des Zählers auf dem zweiten Kanal des Oszillographen darstellen. In Abb. 10 wird der Sachverhalt noch einmal graphisch dargestellt.

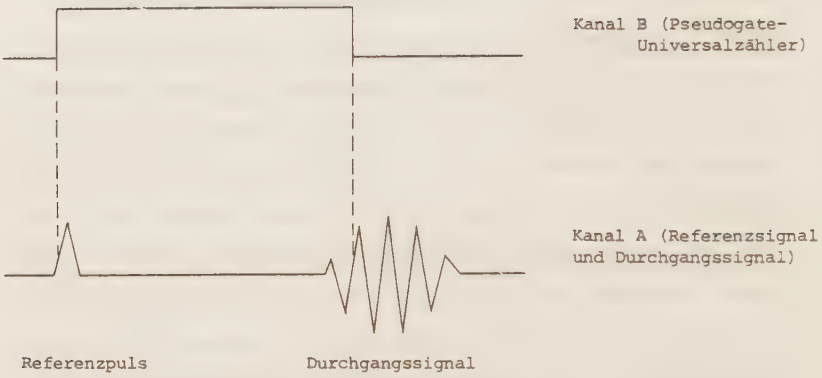


Abb. 10 Darstellung der Zeitmessung mit Hilfe der Signale auf dem Oszillographenschirm

Die genaue Kenntnis der Hochfrequenzschwingung, bis zu der die Zeit gemessen wurde (in Abb. 10 z.B. bis zur zweiten Hochfrequenzschwingung), ist deshalb wichtig, damit bei der nächsten Messung nach der Veränderung der Wegstrecke wieder bis zur gleichen Hochfrequenzschwingung gemessen werden kann. Nach der Ermittlung der Zeit zwischen Referenzpuls und Durchgangssignal wird nun noch der Abstand der während einer Messung festverankerten Mikrometerschraube von dem Kolben gemessen. Danach wird die Stellung des Kolbens verändert und wieder die Zeitdifferenz Referenzpuls-Durchgangssignal und der Abstand der Mikrometerschraube zum Kolben gemessen. Aus den Wertepaaren (s,t) wird die Ausgleichsgerade berechnet; die Steigung der Ausgleichsgeraden ergibt dann

die Schallgeschwindigkeit. Korrekturen sind für die Schallgeschwindigkeitsmessung nicht notwendig.

Bei bekannter Schallgeschwindigkeit ist es möglich, den absoluten Abstand zwischen den Quarzen zu bestimmen. Dazu ist es aber erforderlich, die Zeit zu kennen, um die das Signal durch die elektrischen Geräte verzögert wird. Diese Verzögerungszeit durch die elektrischen Geräte wird dann von der Zeit abgezogen, die, wie in den Abschnitten zuvor beschrieben, gemessen wurde. Zur Messung der Verzögerungszeit wird ein Signal benutzt, das durch elektrische Übertragung von dem Elektrodenanschluß des Sendequarzes zu dem Elektrodenanschluß des Empfängerquarzes bei jeder Messung entsteht. Die Zeitdifferenz zwischen diesem Signal und dem Referenzsignal wird bestimmt. Die so gemessene Zeitdifferenz ist innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig vom Abstand der Quarze zueinander, was aufgrund der Größe der Lichtgeschwindigkeit zu erwarten ist.

Im festen Zustand ergeben sich zusätzliche Schwierigkeiten der Geschwindigkeitsmessung dadurch, daß der Abstand zwischen den Quarzen nicht mehr so einfach verändert werden kann, zum zweiten dadurch, daß der Kontakt zwischen Quarz und Substanz unterschiedlich sein kann und zum dritten durch sich bildende Hohlräume während des Erstarrens der Substanz.

Die Probe wird auch bei Untersuchungen im festen Zustand im flüssigen Zustand in den Zylinder eingefüllt. Dann wird zur Einstellung des optimalen Signals genauso verfahren, wie zuvor geschildert worden ist. Danach wird einmal der Abstand verändert, um die Geschwindigkeit im flüssigen Zustand zu messen. Anschließend wird die Temperatur gesenkt bis zu der gewünschten Meßtemperatur im festen Zustand. Während des Erstarrens wird der Kolben immer nachgeführt, um möglichst keine Hohlräume entstehen zu lassen. Die Methode, die Substanz in der Apparatur fest werden zu lassen, wurde auch schon von Wolf et al. (53) verwendet. Dadurch kann auf die Benutzung eines Bindungsmittels zwischen fester Probe und Quarz verzichtet werden. Nachdem die Meßtemperatur erreicht worden ist, wird der obere Quarz mit Hilfe des Drehmomentschlüssels mit einem reproduzierbaren Anpreßdruck auf die Substanz gedrückt. Dieses Verfahren soll einen möglichst gleich guten Kontakt zwischen Quarz und Substanz bei allen Messungen herstellen und dazu beitragen, daß sich ein möglichst einheitlicher polykristalliner Zustand einstellt. Dann wird im festen Zustand die Zeit bestimmt und die Mikrometerschraube abgelesen. Anschließend wird durch die Heizpatronen der Kolben erhitzt, die Substanz am Kolben verflüssigt und die verflüssigte Substanz in das Vorratsgefäß geleitet. Nach Abschalten der Heizpatronen wird gewartet, bis die Meßtemperatur am Kolben wieder erreicht ist, der Kolben mit dem gleichen Drehmoment wieder auf die Substanz gedrückt, die Zeit gemessen, die Mikrometerschraube abgelesen und dann nach der

gleichen Methode wie im flüssigen Zustand die Schallgeschwindigkeit bestimmt. Die Distanz, über die der Kolben verändert werden kann, beträgt im festen Bereich etwa 2 cm, da die Abschwächung des Signals im festen polykristallinen Zustand viel größer ist als im flüssigen Bereich.

8.1.2 Geschwindigkeitsmessung mit Hilfe der Hochdruckapparatur

Nachdem die Meßzelle für die Hochdruckmessungen zusammengeschraubt worden ist, wird sie in den Autoklaven eingeführt und auf den Stecker des unteren Bridgmanstempels gesetzt. Dann wird der Autoklav durch den oberen Bridgmanstempel verschlossen. Anschließend wird er durch die Entlüftungsbohrung evakuiert. Nach dem Evakuieren wird das Ventil am Hochdruckanschluß geöffnet, und die Substanz strömt aus dem Vorratsgefäß in den Autoklaven und durch die Öffnungen in der Wand der Meßzelle in den Innenraum zwischen die Quarze. Dann wird wie bei der Normaldruckapparatur das maximale Signal am Oszillographen eingestellt. Nur das Ausrichten der Quarze parallel zueinander entfällt, da auf Schrauben zur Paralleljustierung bei der Hochdruckmeßzelle verzichtet worden ist.

Die Zeit wird wie bei der Messung in der Normaldruckapparatur bestimmt. Die Geschwindigkeit bei 0,1 MPa kann immer sehr genau mit der Normaldruckapparatur gemessen werden.

Aus den gemessenen Daten bei 0,1 MPa und der gemessenen Zeit unter Druck bei Berücksichtigung der Verzögerungszeit (t_V) ergibt sich dann die Geschwindigkeit unter Druck (v_p) zu

$$v_p = \frac{(t_1 - t_V)}{(t_p - t_V)} \cdot v_1 \qquad (18)$$

v_1 = Geschwindigkeit bei 0,1 MPa

t_p = gemessene Zeit unter Druck

t_1 = gemessene Zeit bei 0,1 MPa

t_V = Verzögerungszeit durch die elektronische Anordnung

Dabei ist vorausgesetzt worden, daß Isothermen gemessen werden und daß sich der Abstand der Quarze zueinander unter Druck nicht ändert. Der letzte Punkt ist nur näherungsweise richtig. Die Rechnung mit einem Kompressionsmodul $E = 1{,}3 \cdot 10^{11}$ Nm^{-2} (54) für Messing (Material des Abstandhalters) ergibt für eine Druckänderung um 100 MPa eine maximale Längenänderung von weniger als $1^o/oo$. Auf eine Korrektur wurde daher verzichtet.

Im festen Zustand kann bei der Bestimmung der Schallgeschwindigkeit unter Druck genauso vorgegangen werden wie bei der Messung im flüssigen Bereich. Da die Substanz selbst als druckübertragendes Medium benutzt wird, muß aber darauf geachtet werden, daß sie in den Kapillaren flüssig bleibt, da sonst keine Messung des Druckes mehr möglich ist.

8.2 Schallabsorptionsmessung

Die Dämpfung einer Schallwelle setzt sich aus "scheinbaren" und "materiellen" Effekten zusammen. Die "scheinbaren" Effekte sind eine Konsequenz der ausgesuchten Meßmethode und müssen möglichst klein gegenüber den materiellen Effekten gehalten werden, oder, wenn dieses nicht gelingt, von der Dämpfung rechnerisch abgetrennt werden können. Demgegenüber beruhen die "materiellen" Effekte auf physikalischen Eigenschaften der untersuchten Substanz.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Pulsmethode sind Korrekturen für Beugungsverluste notwendig, die bei niedrigeren Frequenzen immer größer werden (55). Sie werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch behandelt.

Läuft eine Schallwelle durch ein Medium, so erfährt ihre Amplitude eine Dämpfung. Dieses Verhalten kann durch folgendes Exponentialgesetz wiedergegeben werden (56)

$$A = A_o \cdot \exp(-\alpha x) \qquad (19)$$

x = Schichtdicke des Mediums

α = Amplitudenabsorptionskoeffizient

A_o = Amplitude beim Eintritt ins Medium

A = Amplitude an der Stelle x

Dieses Gesetz beschreibt die Dämpfung einer ebenen Welle. α ist eine reine Substanzeigenschaft und wird in der Regel in cm^{-1} angegeben. Dabei kann sie auf den natürlichen Logarithmus Neper cm^{-1} oder auf den dekadischen Logarithmus dB cm^{-1} bezogen sein. In dieser Arbeit wird α immer in dB cm^{-1} angegeben. Es ist aber in der Literatur üblich, nicht den Absorptionskoeffizienten α selbst, sondern den Ausdruck α/f^2 anzugeben (mit f = Frequenz) in der Dimension $cm^{-1}s^2$.

8.2.1 Absorptionsmessung bei Normaldruck

Die Einstellung des Signals erfolgt auf die gleiche Weise, wie sie bei der Geschwindigkeitsmessung im Abschnitt 8.1.1 beschrieben wurde. Anstelle des Radiofrequenzsignales wird nur, wie schon in Abschnitt 6.2 erwähnt, das Video-Signal verwendet.

Das Video-Signal des Durchgangspulses wird mit dem Referenzsignal des Abschwächers verglichen. Von dem geräteeigenen Anzeigeinstrument oder einem angeschlossenen X-T Schreiber kann die Abschwächung B in dB abgelesen werden. Dabei gilt

$$B[dB] = -20 \lg \frac{A}{A_1} \qquad (20)^*$$

A = Amplitude an der Stelle x

A_1 = Amplitude des Referenzsignales

---

* bel $= \lg \frac{I_1}{I}$; dB $= 10 \lg \frac{I_1}{I} = 10 \lg \left(\frac{A_1}{A}\right)^2 = -20 \lg \frac{A}{A_1}$

I = Intensität

Die Stelle x wird wie bei der Geschwindigkeitsmessung mit der Mikrometerschraube bestimmt. Anschließend wird der Abstand der Quarze zueinander durch Verstellen des Kolbens verändert, der Abstand $x + \Delta x$ sowie die zugehörige Abschwächung $B + \Delta B$ bestimmt. Aus den durch die Messungen erhaltenen Wertepaaren (B,x) wird nach linearem Ausgleich α aus der Steigung der Geraden $B = f(x)$ bestimmt (s. Gleichung 21). Gleichung 21 folgt aus der Kombination der Gleichungen 19 und 20.

$$B = \frac{20}{2,3}\,\alpha x + 20 \lg \frac{A_1}{A_o} \tag{21}$$

Gleichung 21 gilt aber nur für höhere Frequenzen, da vorausgesetzt wurde, daß ebene Wellen vorliegen. Bei kleinen Frequenzen weicht jedoch die Schallwelle von der Form der ebenen Welle erheblich ab (57, 58, 59). Dabei ist die Abweichung nicht nur von der Koordinate der Fortpflanzungsrichtung abhängig, sondern variiert auch über die dazu senkrechte Ebene. Der Meßwert ist somit den Mittelwerten des Schallwechseldruckes über der Empfängeroberfläche proportional (55). Mit $d = \bar{A}/A$ und $d_o = \bar{A}_o/A_o$ folgt aus Gleichung 19

$$\lg(Ad/A_o d_o) = -(\alpha/2,3)x \tag{22}$$

$$\lg(Ad/A_o d_o) = \lg(d/d_o) + \lg(A/A_1) + \lg(A_1/A_o) \tag{23}$$

Aus Gleichung 22 und 23 folgt mit Gleichung 20

$$B = (20/2{,}3)\alpha x + 20\ \lg(d/d_o) + 20\ \lg(A_1/A_o) \qquad (24)$$

$\bar{A}$, $\bar{A}_o$ über die Empfängerfläche gemittelte Amplituden bei den Mikrometerablesungen x und x_o

B = gemessene Dämpfung

d = Verhältnis der gemittelten, realen Amplitude zu der Amplitude der ebenen Welle bei der Mikrometereinstellung $x - x_o$ (x_o=Mikrometereinstellung bei Berührung der Quarze)

d_o = Verhältnis der gemittelten, realen Amplitude zu der Amplitude der ebenen Welle beim Eintritt ins Medium

Die Korrektur hängt vom reduzierten Schallweg

$$S = (x-x_o)\lambda/a^2$$

und von dem Produkt ka ab.

mit λ = Wellenlänge der Schallschwingung

a = Radius der Quarze

k = Wellenzahl = $2\pi/\lambda$

Die Werte von d sind für den Fall, daß Sender- und Empfängerfläche kreisförmig sind, gleichen Durchmesser haben und einander in einem homogenen Medium koaxial gegenüberstehen, von Khimunin tabelliert worden (60, 61, 62). Mit Hilfe dieser Tabelle wurde die maximale Beugungskorrektur für die verwendete Normaldruckapparatur für verschiedene Frequenzen berechnet. Dabei wurden folgende Daten vorausgesetzt (entspricht etwa der Toluolmessung)

$\alpha/f^2 = 80 \cdot 10^{-17} cm^{-1} s^2$ mit Korrektur

v (Schallgeschwindigkeit) $= 1{,}3 \cdot 10^5$ cm s^{-1}

$(x-x_o) = 4$ cm maximal

a = 2 cm

Tabelle 4 Größe der Beugungskorrektur

Frequenz MHz	unkorrigierter α/f^2 Wert $10^{-17} cm^{-1} s^2$	Abweichung vom korrigierten α/f^2 Wert in Prozent
1	2063	2480
3	207	159
5	116	45
7	95	19
9	88	10
15	82	< 3

Da es sich bei den in Tabelle 4 aufgeführten Werten um die maximale Korrektur bei dem größten Abstand der Quarze handelt, ist der Fehler, der bei der Vernachlässigung der Beugungskorrektur entsteht, innerhalb einer Meßreihe B = f(x) kleiner. Daher wurde ab 15 MHz auf eine Beugungskorrektur verzichtet. Absorptionsmeßwerte bei Normaldruck bei Frequenzen unterhalb 15 MHz werden in dieser Arbeit bereits unter Berücksichtigung der Beugungskorrektur angegeben.

8.2.2 Absorptionsmessung bei Hochdruck

Bei den Hochdruckmessungen wurde zur Einstellung des Signals genauso verfahren wie bei der Absorptionsmessung unter Normaldruck. Es wurden unter Druck Meßreihen von B (= Dämpfung) als Funktion des Druckes und der Temperatur aufgenommen. Der Abstand wurde konstant gehalten. Für 0,1 MPa wurde der mit der Normaldruckapparatur bei der entsprechenden Temperatur gemessene Absorptionswert für die Hochdruckapparatur übernommen.

Mit $B_1 = (20/2,3)x\alpha_1 + const_1$ (s. Gleichung 21)

und $B_y = (20/2,3)x\alpha_y + const_y$ folgt

$$B_1 - B_y = (20/2,3)x(\alpha_1-\alpha_y) + const_1 - const_y \qquad (25)$$

B_1 Dämpfung bei 0,1 MPa

B_y Dämpfung bei y MPa

x Abstand zwischen den Quarzen

α_1 Absorptionskoeffizient bei 0,1 MPa

α_y Absorptionskoeffizient bei y MPa

Aus Gleichung 25 läßt sich die Änderung des Absorptionskoeffizienten mit dem Druck bestimmen sowie bei bekanntem α_1 (aus Normaldruckmessungen) der absolute Wert von α_y bzw. α_y/f^2 berechnen, wenn die Veränderung der Konstanten mit dem Druck bekannt ist. Für erste orientierende Messungen werden nur Werte bei gleichem Druck miteinander verglichen.

8.3 Frequenzmessung

Die Messung der Radiofrequenz des Pulses kann nicht mit einem normalen Frequenzzähler durchgeführt werden, da die Dauer der Pulse zu kurz ist. Eine gängige Methode ist daher die Benutzung eines Vergleichssenders, dessen kontinuierliches Radiofrequenzsignal dem Puls überlagert wird (63). Stimmen die eingestellte Hochfrequenz des Pulses und des Vergleichssenders überein, so sieht man auf dem Oszillographenschirm auf und ab springende Geraden.

In dieser Arbeit wird die Frequenz mit Hilfe des Universalzählereinschubs des Oszillographen festgestellt. Mit Hilfe eines Gate-Impulses kann der Teil eines Signals bestimmt werden, der vermessen werden soll. Das Gate Signal wird nun so gelegt, daß es genau innerhalb des Radiofrequenzpulses zu liegen kommt. Die Länge des Radiofrequenzpulses wird zusätzlich zur genaueren Bestimmung der Frequenz vergrößert. Der Universalzähler wird auf Periodenmessung und Mittelung von 100 Perioden gestellt und der gemessene Wert vom Oszillographen abgelesen. Der reziproke Wert ergibt dann die Frequenz. Die Genauigkeit der so gemessenen Frequenzen ist besser als 0,2%.

9. Meßergebnisse

Sowohl für die Geschwindigkeitsmessungen als auch für die Absorptionsmessungen wurden zunächst Versuchsreihen für Substanzen durchgeführt, deren entsprechende Daten aus der Literatur sicher bekannt sind. Dies diente einmal dazu, um sich mit der Meßmethode vertraut zu machen, zum anderen, um die Genauigkeit der Apparatur festlegen zu können.

9.1 Schallgeschwindigkeitsmessungen bei Normaldruck

9.1.1 Wasser

Die Schallgeschwindigkeiten von H_2O sind schon mehrfach gemessen worden (64, 65, 66). Die genauesten Ergebnisse wurden dabei von del Grosso und Mader (66) gemessen, die deshalb als Vergleich in der letzten Spalte der Tabelle 5 angegeben worden sind. Die Abweichungen zwischen Literaturdaten und eigenen Meßwerten sind kleiner als 0,5%. Weiterhin zeigt die Tabelle, daß die Frequenz- und Temperaturabhängigkeit der Schallgeschwindigkeit richtig wiedergegeben werden kann. Diese Ergebnisse wurden noch mit dem in Kapitel 7.1.1 beschriebenen älteren Versuchsaufbau erhalten. Nachdem der Aufbau, wie in Kapitel 7.1.2 beschrieben, benutzt wurde, stimmten die Meßergebnisse besser als 0,2% mit den Literaturergebnissen überein.

Tabelle 5 Schallgeschwindigkeit von H_2O

Temperatur	Frequenz	Schallgeschwindigkeit gemessen	Schallgeschwindigkeit Literatur (66)
K	MHz	ms^{-1}	ms^{-1}
294,5	2,6	1487	1487
293	2,6	1482	1482
292	2,6	1479	1479
290	2,6	1475	1473
288	2,6	1467	1466
287	2,6	1464	1462
286	2,6	1460	1459
285	2,6	1450	1455
284	2,6	1444	1451
283	2,6	1444	1447
282	2,6	1443	1443
281	2,6	1442	1439
280,5	2,6	1439	1437
279	2,6	1424	1431
275	2,6	1405	1412
294,5	8,1	1484	1487
288	8,1	1462	1466
283	8,1	1446	1447
278,5	8,1	1434	1428
275	8,1	1415	1412
296,5	13,4	1489	1492
288,5	13,4	1467	1467
283	13,4	1446	1447
274,5	13,4	1412	1409
273,5	13,4	1408	1404
292	18,7	1477	1479
282,5	18,7	1438	1445
280	18,7	1437	1435
274	18,7	1408	1407

9.1.2 Cyclohexan

Nachdem Geschwindigkeitsmessungen mit ausreichender Genauigkeit im flüssigen Zustand durchgeführt werden konnten, sollten die entsprechenden Messungen an einem plastischen Kristall in der festen plastischen Phase vorgenommen werden. Als Substanz wurde Cyclohexan ausgewählt, da die Substanz einen weiten plastischen Bereich besitzt (186 K - 279,6 K) (67) und die Schallgeschwindigkeiten in der plastischen Phase schon von Green und Scheie (25) gemessen wurden.

Tabelle 6 Schallgeschwindigkeit von Cyclohexan

Temperatur	Frequenz	Schallgeschwindigkeit gemessen	Literatur	
K	MHz	ms^{-1}		
293	8,1	1281	1280	(68)
291	8,1	1290	1290	(68)
289	8,1	1302	1300	(68)
285	8,1	1320	1316	(69)
283	8,1	1332	1326	(69)
280,5	8,1	1342		
279,5	8,1	1349		
271,5	7	1842		
266,5	7	1860	1432	(25)
264	7	1866	1437	
261	7	1872	1440	
258	7	1877	1444	
254	7	1887	1452	

Zunächst wurden Messungen im flüssigen Zustand ausgeführt. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 6 oberhalb des waagerechten Striches, der flüssigen und plastisch-festen Bereich trennt. Literaturdaten finden sich schon bei W. Schaafs (70). Genauere Daten finden sich bei Aoi et al. (68), die aber nicht tiefer als 288 K gemessen haben. Berdiyev et al. (69) erfaßten noch den Bereich bis 283 K; deshalb sind ihre Ergebnisse für das Intervall von 288 K - 283 K angegeben. Eine Extrapolation der genaueren Ergebnisse von Aoi et al. würde eine genauso gute Übereinstimmung mit den in dieser Arbeit gemessenen Werten auch für tiefere Temperaturen ergeben.

In der festen plastischen Phase ist die Meßgenauigkeit nicht mehr so gut und wird aufgrund einer Vielzahl durchgeführter Messungen mit 3% angegeben. Gründe dafür könnten in dem schlechteren Meßsignal sowie in der Kristallisation der Substanz liegen. Im Vergleich dazu sind die Literaturergebnisse von Green und Scheie (25) aufgeführt, die für ihre Schallgeschwindigkeiten eine Genauigkeit von 1% angeben. Die Meßergebnisse weichen so stark voneinander ab, daß sie auch unter Berücksichtigung der jeweiligen Fehlergrenzen nicht miteinander in Einklang gebracht werden können. Wie die weitere Diskussion im 10. Kapitel zeigen wird, sprechen alle Gründe dafür, daß Green und Scheie (25) eine zu kleine Schallgeschwindigkeit gemessen haben.

9.2 Schallgeschwindigkeitsmessungen unter Hochdruck

9.2.1 Schallgeschwindigkeitsmessungen an Wasser und Toluol

Wie schon im 3. Kapitel gezeigt worden ist, lassen sich mit Hilfe der Schallgeschwindigkeitsmessungen unter Druck Größen wie die Wärmekapazität leichter und genauer bestimmen. Daher ist es vorteilhaft, wenn Schallgeschwindigkeiten auch unter Druck bestimmt werden können. Vergleichsmessungen wurden an H_2O und Toluol durchgeführt.

Die Ergebnisse für H_2O sind der Tabelle 7 zu entnehmen. Als Literaturdaten sind die Werte von G. Holton (71) aufgeführt worden, die auch gut mit früheren Ergebnissen von Litovitz (72) und Wilson (64) übereinstimmen. Als Bezugsbasis für die Messungen bei 0,1 MPa wurden die genaueren Werte von del Grosso und Mader (66) zugrunde gelegt. Wie die Tabelle 7 bestätigt, ist die Abweichung der in dieser Arbeit gemessenen Werte von den Literaturdaten geringer als ein Prozent. Das wird auch von den Messungen an Toluol bestätigt, wie Tabelle 8 zeigt. Die Literaturdaten stammen von Allegra et al. (73). Die Frequenz für beide Messungen betrug 5,2 MHz.

Tabelle 7

Schallgeschwindigkeit von H_2O unter Druck bei 303 K

Druck	Schallgeschwindigkeit gemessen	Schallgeschwindigkeit Literatur
MPa	ms^{-1}	ms^{-1}
0,1		1509 (66)
5	1513	
10	1521	
15	1529	
20	1537	
25	1544	
30	1552	
35	1560	
40	1568	
45	1575	
50	1583	1592 (71)
60	1598	
70	1614	
80	1629	
90	1646	
100	1661	1673 (71)

Tabelle 8

Schallgeschwindigkeit von Toluol unter Druck bei 303 K

Druck	Schallgeschwindigkeit gemessen	Schallgeschwindigkeit Literatur (73)
MPa	ms^{-1}	ms^{-1}
0,1		1290
50	1512	1525
100	1669	1680

9.2.2 Schallgeschwindigkeitsmessungen an 2,3-Dimethylbutan

Zur Berechnung des Absorptionsindexes μ (s. Gleichung 10) sind die Werte für die Schallgeschwindigkeiten erforderlich. Die Ergebnisse sind in Abbildung 11 dargestellt. Nur bei Normaldruck sind Vergleichswerte bekannt. Während die in dieser Arbeit gemessenen Schallgeschwindigkeiten um 5% größer sind als die von Chen und Petrauskas (74) gemessenen, stimmen sie mit den Werten von Schaaffs und Shenoda (75) um besser als 1% überein. Die meisten Geschwindigkeitsmessungen sind bei einer Frequenz von 15 MHz durchgeführt worden, doch zeigen auch Messungen bei anderen Frequenzen zwischen 5 und 45 MHz im Rahmen der Meßgenauigkeit (besser als 1% für Hochdruckmessungen) gleiche Ergebnisse.

9.3 Schallabsorptionsmessungen bei Normaldruck

9.3.1 Toluol

Als Testsubstanz wurde Toluol ausgewählt, um zu prüfen, ob und mit welcher Genauigkeit Absorptionsmessungen bei Normaldruck durchgeführt werden können. Toluol zeigt weiterhin in dem betrachteten Frequenzbereich keine Dispersion, d.h. der Quotient aus dem Absorptionskoeffizienten und dem Quadrat der Frequenz α/f^2 ist konstant. Die Messungen wurden zwischen 15 und 45 MHz ausgeführt. Eine genaue Aufstellung der Ergebnisse zeigt Tabelle 9. Dabei läßt sich für die Mittelwerte eine Abweichung von weniger als 2% von den Litera-

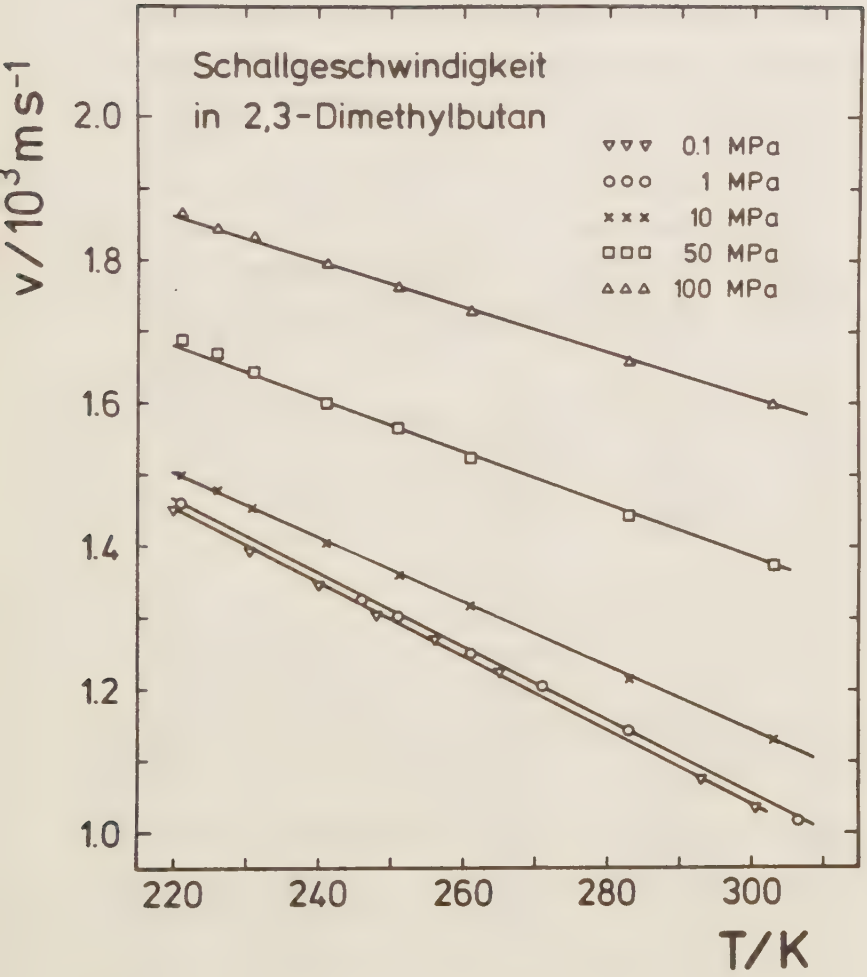

Schallgeschwindigkeit
in 2,3-Dimethylbutan
0.1 MPa
1 MPa
10 MPa
50 MPa
100 MPa
v/10³ms⁻¹
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
220
240
260
280
300
T/K

Abb. 11

turwerten von Hawley et al. (76) feststellen, während die einzelnen Meßwerte bis auf 2 Ausreißer bis zu 3,4% streuen. Die Messungen von Hawley et al. (76) stimmen auch gut mit den Ergebnissen von Piercy und Rao (77) überein.

Tabelle 9

Schallabsorptionsmessung an Toluol bei 0,1 MPa

		Absorption		
Temperatur	Frequenz	α/f^2 gem.	$\overline{\alpha/f^2}$ gem.	α/f^2 Lit.(76)
K	MHz	$10^{-17} s^2 cm^{-1}$	$10^{-17} s^2 cm^{-1}$	$10^{-17} s^2 cm^{-1}$
303	14,98	84		
303	14,98	85,2	87,3	87
303	14,98	87,5		
303	14,98	87,5		
303	14,98	91,5		
303	14,98	87,9		
303	24,85	86,2		
303	24,85	86,3	86,3	87
303	24,85	86,5		
303	34,89	86,1		
303	34,89	89,9	88	87
303	44,89	91,8		
303	44,89	87,5	88,5	87
303	44,89	86,3		

$\overline{\alpha/f^2}$ = Mittelwert von α/f^2

9.3.2 Tetradecan

Nachdem im vorangehenden Kapitel die Genauigkeit von Schallabsorptionsmessungen ohne Dispersion bei Normaldruck untersucht wurde, sollte in diesem Fall geprüft werden, ob die von Cochran et al. (28) gemessene Frequenzabhängigkeit der Absorption bestätigt werden kann. Eine Übersicht gibt Tabelle 10. Bis auf einen Ausreißer kann die Frequenzabhängigkeit der Absorption bestätigt werden. Die Meßergebnisse stimmen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Tabelle 10

Tetradecan (frequenzabhängige Absorption) bei 0,1 MPa

T	Frequenz	Absorption α/f^2	Absorption (Lit.28) α/f^2
K	MHz	10^{-17} cm^{-1}s^2	10^{-17} cm^{-1}s^2
290,5	14,96	80,8	82,0
290,5	25,08	79,7	81,9
290,5	34,82	78,2	81,7
290,5	44,97	77,3	81,6
290,5	54,90	76,9	81,5
285,5	14,63	87,9	87,9
285,5	24,95	86,0	87,7
285,5	34,91	85,6	87,5
285,5	44,81	85,1	87,2
285,5	54,99	88,6	87,0
281,5	15,07	92,0	91,1
281,5	24,89	91,3	90,8
281,5	34,83	91,5	90,5
281,5	44,93	89,1	90,0
281,5	54,98	89,1	89,3

Die in Tabelle 10 aufgeführten Werte folgen aus Einzelmessungen oder aus der Mittelung über zwei Messungen, d.h. durch Mittelung über mehr Messungen bei der gleichen Frequenz und Temperatur könnten noch genauere Ergebnisse erhalten werden.

9.3.3 2,3-Dimethylbutan

Schallabsorptionsmessungen bei Normaldruck an dieser Substanz sind von Young und Petrauskas (78) sowie Chen und Petrauskas (74) durchgeführt worden. Warum sich die in dieser Arbeit gemessenen Schallabsorptionswerte bis um einen Faktor 8 von den oben angeführten Arbeiten unterscheiden, konnte nicht geklärt werden. Andrae und Joyce (79) geben für 32 MHz und 279 K einen Wert von $66 \cdot 10^{-17}$ s^2 cm^{-1} an. Hieraus ergibt sich für 34,9 MHz ein α-Wert, der auf besser als 3% mit dem in dieser Arbeit gemessenen Wert übereinstimmt. Der von Andrae und Joyce (79) gemessene Wert liegt jedoch am Rande des Relaxationsspektrums. Für diese Temperatur geben Chen und Petrauskas (74) keine Meßwerte mehr an, so daß ein Vergleich der Meßwerte dieser beiden Autorengruppen nicht möglich ist.
Die gemessenen Werte sowie die daraus berechneten Absorptionsindices μ sind in Tabelle 11 aufgeführt worden.

Tabelle 11

Schallabsorptionsmessungen an 2,3-Dimethylbutan bei 0,1 MPa

T / K	α / dB cm^{-1}	f / MHz	V / 10^3 m s^{-1}	μ / dB·10^{-3}
235	0,20	15,0	1,375	1,82
235	0,64	25,0	1,375	3,51
235	1,26	35,0	1,375	4,94
235	1,90	45,0	1,375	5,80
235	2,29	55,0	1,375	5,72
264	0,18	15,0	1,225	1,49
264	0,57	25,1	1,225	2,79
264	0,98	34,9	1,225	3,43
264	1,32	45,0	1,225	3,58
278,5	0,15	15,0	1,15	1,14
278,5	0,43	25,0	1,15	1,98
278,5	0,79	34,9	1,15	2,58
278,5	1,23	45,0	1,15	3,13
300,5	0,13	14,9	1,035	0,89
300,5	0,42	25,0	1,035	1,75
300,5	0,83	34,9	1,035	2,47
300,5	1,27	45,0	1,035	2,91

9.4 Orientierende Schallabsorptionsmessungen unter erhöhtem Druck an 2,3-Dimethylbutan

Litovitz und Carnevale (80) haben die Druckabhängigkeit der Relaxationsfrequenz an Triäthylamin untersucht. Triäthylamin zeigt ebenfalls eine Rotationsrelaxation. Im Rahmen ihrer Meßgenauigkeit haben sie keine Druckabhängigkeit der Relaxationsfrequenz feststellen können. Die innere Rotation an 2,3-Dimethylbutan ist, wie im vorhergehenden Kapitel erwähnt, bei Normaldruck schon von Chen und Petrauskas (74) gemessen worden. Bei 2,3-Dimethylbutan tritt das Maximum des Absorptionsindexes μ auch bei einer Auftragung von μ gegen die Temperatur bei konstanter Frequenz auf. In vielen Fällen liegen die Meßwerte bei dieser Form der Auftragung auf einer Seite des Maximums. Die Ergebnisse der Absorptionsmessung bei 37,1 MHz als Funktion der Temperatur für 5 verschiedene Drucke zeigt Abbildung 12. Dabei ist auf der Ordinate nur eine relative Abschwächung, d.h. die Abschwächung des durch die Probe gegangenen Signals, bezogen auf ein Referenzsignal, pro Meßstrecke (1,955 cm) angegeben. Eine Verschiebung des Maximums der Absorption zu höheren oder tieferen Temperaturen für verschiedene Drücke weist auf eine Druckabhängigkeit der Relaxationsfrequenz hin.

Weitere Messungen bei 16, 27 und 48 MHz haben keine neuen Aussagen geliefert, so daß auf ihre Darstellung verzichtet worden ist.

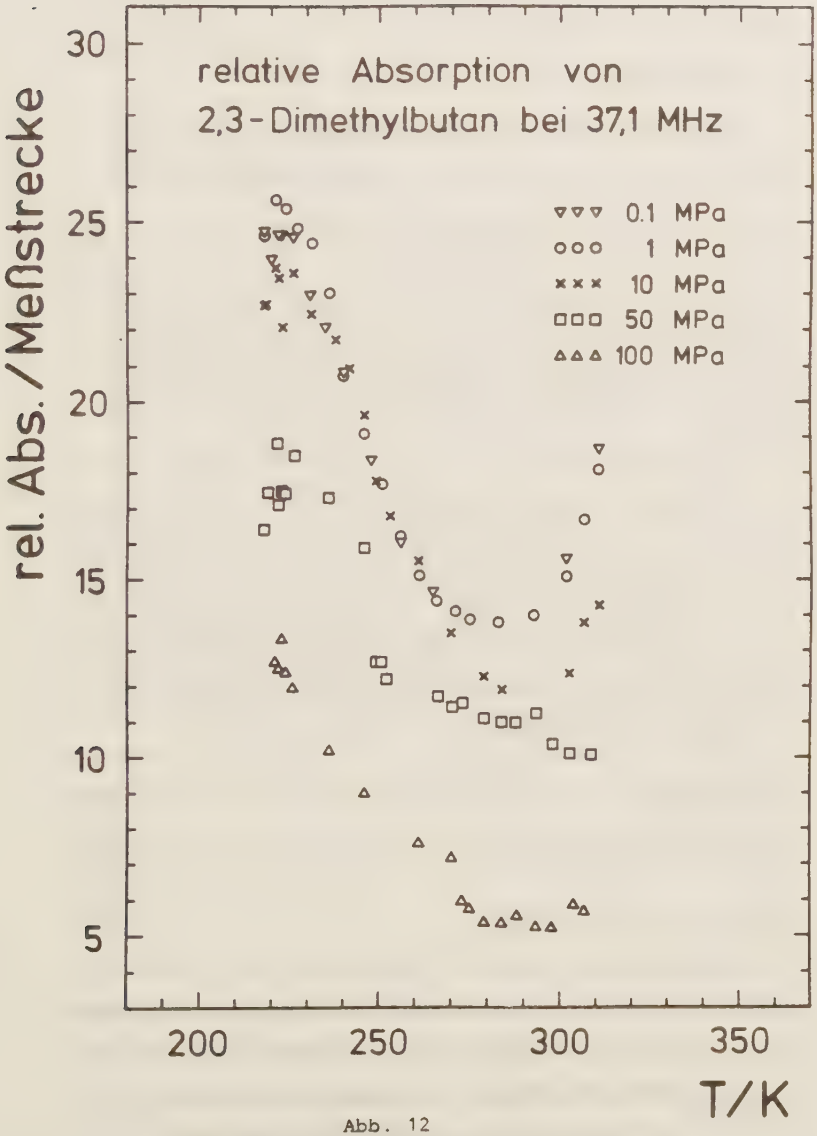

relative Absorption von
2,3-Dimethylbutan bei 37,1 MHz
0.1 MPa
1 MPa
10 MPa
50 MPa
100 MPa
rel. Abs./Meßstrecke
30
25
20
15
10
5
200
250
300
350
T/K

Abb. 12

10. Diskussion der Ergebnisse

10.1 Cyclohexan

Die gemessenen Daten, die im 9. Kapitel angegeben wurden, zeigten bis auf die Messungen an festem Cyclohexan gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten.

Wegen der großen Abweichungen der Messungen an Cyclohexan zwischen den Werten von Green und Scheie (25) und den in dieser Arbeit gemessenen Daten wurden mehrere Argumente geprüft:

Die oben genannten Autoren bestimmten mit Hilfe ihrer gemessenen longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten die elastischen Konstanten z.B. für Cyclohexan. Nach C. Kittel (24) ergeben sich die longitudinalen Schallgeschwindigkeiten in einem kubischen Kristall aus den elastischen Konstanten in folgender Weise

$$v^2_{100}\rho = c_{11} \tag{26}$$

$$v^2_{110}\rho = \frac{1}{2}\,[c_{11}+c_{12}+2c_{44}] \tag{27}$$

$$v^2_{111}\rho = \frac{1}{3}\,[c_{11}+2c_{12}+4c_{44}] \tag{28}$$

Hierbei bezeichnet v die Schallgeschwindigkeit, ρ die Dichte und c die elastischen Konstanten. Berechnet man mit Hilfe der von Green und Scheie (25) angegebenen elastischen Konstanten die zugehörigen Schallgeschwindigkeiten, so er-

geben sich für 253 K die folgenden Werte

$$v_{100} = 1640 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{110} = 1340 \text{ m s}^{-1}$$

$$v_{111} = 1230 \text{ m s}^{-1}$$

Diese Werte entsprechen den Schallgeschwindigkeiten, wie sie an Einkristallen in der entsprechenden Richtung gemessen werden sollten. Im Rahmen seiner Absorptionsmessungen an Cyclohexankristallen bestimmte Rasmussen (81) auch die longitudinale Schallgeschwindigkeit bei 260 K zu $v = 1850 \text{ ms}^{-1}$. Da die Schallgeschwindigkeit mit fallender Temperatur größer wird, würde sich die Differenz zwischen den aus den Daten von Green und Scheie (25) berechneten Schallgeschwindigkeiten für Einkristalle und dem Wert von Rasmussen (81) noch vergrößern, wenn sie auf die gleiche Temperatur bezogen werden. Außerdem vermittelt die Arbeit von Rasmussen (81) den Eindruck, als ob er nicht, wie er behauptet, in Einkristallen, sondern in einer polykristallinen Substanz gemessen hat; denn es wird weder über eine spezielle Probenvorbereitung noch von einer Orientierung der Probe berichtet.

C.E. Scheie (35) erwähnt zwar in seiner Dissertation die Arbeit von Rasmussen (81), geht aber auf diesen Widerspruch nicht ein. Der in dieser Arbeit gemessene Wert von 1875 ms^{-1} bei 260 K für polykristallines Cyclohexan stimmt dagegen überraschend gut mit Rasmussens Wert überein, was ein wei-

terer Hinweis darauf ist, daß Rasmussen ebenfalls an polykristallinem Cyclohexan gemessen haben könnte.

Weitere Messungen wurden von Green und Scheie(25) an polykristallinem Cyclohexanol und Camphen durchgeführt. Ein Vergleich der von ihnen gemessenen Schallgeschwindigkeiten im polykristallinen Zustand mit anderen Literaturdaten (70) für den flüssigen Zustand ergab, daß für Cyclohexan und Cyclohexanol praktisch kein Sprung in der Schallgeschwindigkeit beim Erstarren auftritt. Da Daten für den flüssigen Zustand von Camphen nicht zur Verfügung standen und sie selbst nicht im flüssigen Zustand gemessen hatten, konnten Green und Scheie (25) für Camphen diesen Vergleich nicht durchführen. Daher wurden in dieser Arbeit Messungen an Camphen sowohl im flüssigen als auch im plastischen Zustand durchgeführt. Die gemessenen Daten zeigt Tabelle 12. Ein Vergleich der in dieser Arbeit gemessenen Schallgeschwindigkeiten im flüssigen Zustand mit denjenigen von Green und Scheie (25) im plastischen Zustand ergibt am Schmelzpunkt einen Sprung von etwa 15%, was weit außerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Es erscheint sehr fragwürdig, daß einmal ein deutlicher Sprung in den Schallgeschwindigkeiten auftreten soll beim Phasenübergang flüssig - plastisch wie beim Camphen, das andere Mal dagegen kein Sprung wie bei Cyclohexan und Cyclohexanol, obwohl alle drei Substanzen zu den plastischen Kristallen gehören. Ferner weisen eigene Messungen der Schallgeschwindigkeiten bei zwei Tempera-

turen in der plastischen Phase des Camphens wieder höhere Werte auf als die von Green und Scheie (25) gemessenen.

Tabelle 12 Schallgeschwindigkeit von Camphen bei 0,1 MPa und einer Frequenz von 5,15 MHz

Temperatur	Schallgeschwindigkeit gemessen	Literatur (25)
K	ms^{-1}	ms^{-1}
343	1111	
336	1135	
330,5	1157	
326	1173	
321		1420
304	1633	
296	1667	1456

Für $T \geq 326$ K sind Schallgeschwindigkeiten für den flüssigen Zustand angegeben

Für $T \leq 321$ K sind Schallgeschwindigkeiten für den festen plastischen Zustand angegeben

Über einen Sprung der Schallgeschwindigkeit beim Phasenübergang fest - flüssig wird ebenfalls von Fontaine et al. (82) für ihre Einkristallmessungen an Succinonitril (= Butandinitril) berichtet. Succinonitril gehört ebenfalls zu den plastischen Kristallen mit einer kubischen Symmetrie in der plastischen Phase. Bemerkenswert ist noch, daß die verschiedenen Longitudinalgeschwindigkeiten in der plastischen Phase direkt unterhalb der Schmelztemperatur gleich groß werden. Der Wert beträgt 2080 ms^{-1}. Der gerade ober-

halb des Schmelzpunktes (T_f = 331,3 K (83)) gemessene Wert für die Schallgeschwindigkeit im flüssigen Zustand beträgt 1523 ms^{-1}. Der Sprung in der longitudinalen Schallgeschwindigkeit bei der Schmelztemperatur beträgt 27% für Succinonitril, 26% für das in dieser Arbeit vermessene Cyclohexan und auch 26% für die in dieser Arbeit ermittelten Werte von Camphen.

Außerdem wurden aus PVT-Daten von Wisotzki (84) die isotherme Kompressibilität von Cyclohexan bei 273 K berechnet. Die dabei verwendeten Daten sind der Tabelle 13 zu entnehmen.

Tabelle 13 Daten zur Berechnung der adiabatischen und isothermen Kompressibilität für 273 K

$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -6{,}9 \cdot 10^{-10}$ $cm^3 Pa^{-1}$ (berechnet aus 84)

$V = 1{,}2017$ $cm^3 g^{-1}$ (berechnet aus 84)

$C_p = 133{,}8$ J mol^{-1} K^{-1} (34)

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 8{,}4 \cdot 10^{-4}$ $cm^3 g^{-1} K^{-1}$ (berechnet aus 84)

mit V = spezifisches Volumen

C_p = Wärmekapazität bei konstantem Druck

T = Temperatur

Mit Hilfe der Gleichungen

$$\kappa_T - \kappa_S = \frac{T V \alpha^2}{C_p} \tag{29}$$

und

$$\kappa_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{30}$$

wobei κ_T, κ_S die isotherme bzw. adiabatische Kompressibilität und α den isothermen Ausdehnungskoeffizienten bedeuten, läßt sich κ_S bestimmen.

Die Rechnung ergibt: $\frac{\kappa_S}{Pa^{-1}} = (47 \cdot 10^{-11} \pm 10 \cdot 10^{-11})$

Green und Scheie (25) errechneten aus ihren Schallgeschwindigkeitsmessungen ein κ_S von $106 \cdot 10^{-11}$ Pa^{-1} für 253 K, d.h. der Wert für 273 K müßte noch höher liegen. Auch dieser Vergleich legt wieder die Vermutung nahe, daß die von Green und Scheie (25) gemessenen Schallgeschwindigkeiten zu klein sind; denn wie aus der Kombination der Gleichung 2 mit den Gleichungen 26, 27 und 28 ersichtlich ist, liefern kleinere Schallgeschwindigkeiten auch größere Kompressibilitäten.

Experimentell könnte der Fehler darin liegen, daß sie zu große Durchgangszeiten gemessen haben. Zur Bestimmung der Durchgangszeit haben sie einen Hochfrequenzpuls vom Hochfrequenzpulsgenerator sowohl durch die Probe als auch unter

Umgehung der Probe zum Oszillographen laufen lassen. Die beiden Signale haben sie dann auf verschiedenen Kanälen des Oszillographen dargestellt und die Zeitdifferenz mit Hilfe der Zeitachse bestimmt. Gemessen wird dabei von der Spitze der ersten Schwingung des Signals auf dem ersten Kanal bis zur Spitze der ersten Schwingung auf dem zweiten Kanal (Signal, das durch die Probe gelaufen ist). Falls das Signal auf dem zweiten Kanal durch die Absorption in der Probe viel schwächer ist als das Signal auf dem ersten Kanal, so könnte es sein, daß die ersten Schwingungen des durch die Probe gegangenen Signals im Rauschen verschwunden sind. Dadurch wird nicht mehr bis zur Spitze der ersten Schwingung des Pulses, sondern zur Spitze einer anderen Schwingung gemessen, wodurch die Durchgangszeit vergrößert wird.

Alle aufgeführten Widersprüche in Green und Scheies Arbeit (25) führen zu dem Schluß, daß ihre gemessenen Schallgeschwindigkeiten zu klein sind.

10.2 2,3-Dimethylbutan

Wie schon im 3. Kapitel ausgeführt, kann aus der Auftragung von $\ln(T\tau)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ die Aktivierungsenergie des betrachteten Prozesses berechnet werden. Für 2,3-Dimethylbutan liegt eine Rotationsrelaxation um die mittlere C-C Bindung vor. Die Aktivierungsenergie wird von Chen und

und Petrauskas (74) mit 11,7 kJ/mol angegeben. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten haben sie den Auftragungen der Absorption als Funktion der Temperatur entnommen, die sie für verschiedene konstante Frequenzen durchgeführt haben. Aus der Lage des Maximums dieser Auftragung haben sie dann die zu der Relaxationsfrequenz gehörige Temperatur ermittelt. Diese Auswertung ist aber fragwürdig, wie z.B. Zeil (85) mitteilt. Wie im Anhang gezeigt wird, darf diese Methode nur für einen temperaturunabhängigen Absorptionsindex μ_{max} angewendet werden, während für ein temperaturabhängiges μ_{max} (wie bei 2,3-Dimethylbutan) die Auswertung auf so einfache Weise nicht mehr möglich ist.

Eine theoretisch einwandfreie Auswertung liefert dagegen die Auftragung von μ als Funktion der Frequenz bei konstanter Temperatur. Das Maximum ergibt dann die Relaxationsfrequenz (86). Die μ Werte sind in Tabelle 11 angegeben worden. Eine Auftragung von μ als Funktion der Frequenz bei 235 K zeigt Abbildung 13. Für die genaue Bestimmung der Aktivierungsenergie wären weitere analoge Auftragungen von μ als Funktion der Frequenz bei anderen konstanten Temperaturen erforderlich. Für die bei höheren Temperaturen gemessenen μ-Werte hat sich jedoch kein Maximum mehr ergeben, da es zu höheren Frequenzen verschoben ist. Zur Abschätzung der Aktivierungsenergie ist daher ein zweites Wertepaar (T=225 K, f=37,1 MHz) aus einer Auftragung (Abbildung 12) entnommen worden, wie sie auch von Chen und Petrauskas (74) gewählt worden ist. Innerhalb dieser Abschätzung kann die

von Chen und Petrauskas (74) ermittelte Aktivierungsenergie bestätigt werden. Die aus der Arbeit von Chen und Petrauskas (74) sich für 235 K ergebende Relaxationsfrequenz von 44 MHz liegt innerhalb der Fehlerbreite der sich aus Abbildung 13 ergebenden Relaxationsfrequenz.

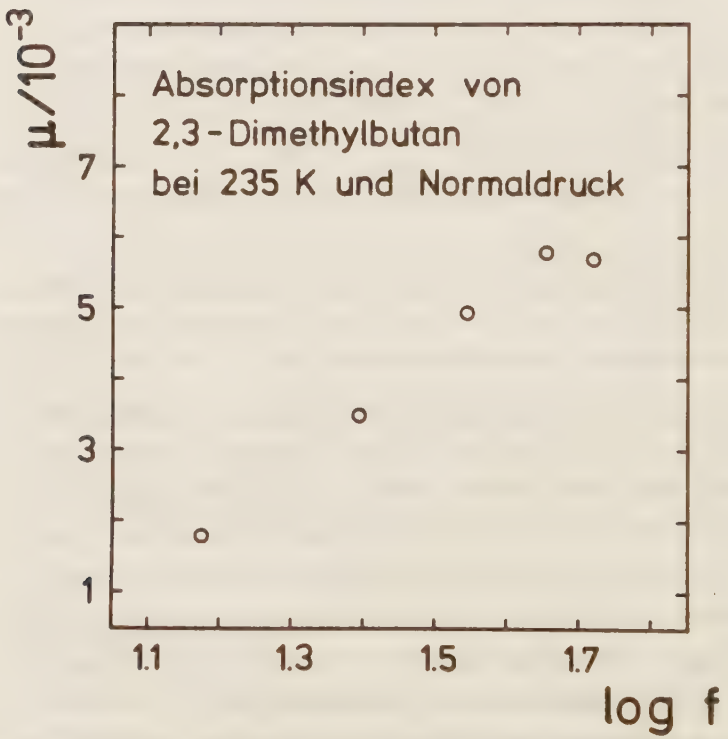


Abb. 13

Wie im 3. Kapitel bereits ausgeführt, läßt sich aus der Druckabhängigkeit der Relaxationsfrequenz das Aktivierungsvolumen der inneren Rotation berechnen. Leider läßt die beschränkte Meßgenauigkeit noch keine endgültige Auswertung der Meßergebnisse zu; deshalb ist auf eine Auftragung von μ gegen die Frequenz bei konstanter Temperatur und konstantem Druck verzichtet worden. Es scheint aber so, als ob das Aktivierungsvolumen null oder negativ wäre. Ein negativer Wert wäre dadurch zu erklären, daß in den beiden stabilen Konformationszuständen die Methylgruppen möglichst weit voneinander entfernt sind, während sie im Augenblick der Rotation einander genähert werden (deshalb ist auch eine Aktivierungsenergie erforderlich) und sich so das Volumen des Moleküls verringern könnte.

Anhang

Temperaturabhängigkeit des Maximums des Absorptionsindexes μ

Für kleine Relaxationsbeträge r gilt (26)

$$\mu = \frac{\pi r \omega \tau}{1+\omega^2\tau^2} \qquad (1)$$

ω = Kreisfrequenz
τ = Relaxationsfrequenz
r = Relaxationsbetrag

Aus der Auftragung von μ gegen ω bei konstanter Temperatur ergibt sich für das Maximum, daß $\omega_{max} = \frac{1}{\tau}$ ist, und damit die zur vorgegebenen Temperatur gehörige Relaxationsfrequenz.

In der Literatur wird dagegen oft versucht, zu einer vorgegebenen Frequenz das Maximum in der Auftragung von μ als Funktion der Temperatur zu finden. Es wird also in diesem Fall die zur Relaxationsfrequenz (= vorgegebene Frequenz) gehörige Temperatur gesucht. Aus Gleichung (1) folgt dann für $\frac{d\mu}{dT} = 0$*)

$$0 = (\omega\tau\pi \frac{dr}{dT} + \pi r\omega \frac{d\tau}{dT})(1+\omega^2\tau^2) - 2\omega^3\tau^2\pi r \frac{d\tau}{dT} \qquad (2)$$

Mit Hilfe des Arrheniusansatzes $\tau = \frac{1}{A} \exp(\frac{E}{RT})$ läßt sich $\frac{d\tau}{dT}$ über die Aktivierungsenergie ausdrücken, und es folgt

*) hier bedeutet $\frac{dX}{dT} = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_\omega$, X = μ,r,τ

für das Maximum

$$\frac{dr}{dT}\,(1+\omega^2\tau^2) = r\,\frac{E}{RT^2}\,(1-\omega^2\tau^2) \qquad (3)$$

Aus der Bestimmungsgleichung 3 folgt für $\frac{dr}{dT} = 0$, daß $\omega\tau = 1$ sein muß, weil nur so die rechte Seite gleich null wird. In diesem Fall ergibt sich also das gleiche Ergebnis wie bei der 1. Auftragung (μ als Funktion der Frequenz). Aus Gleichung 1 folgt dann mit $\omega\tau = 1$

$$\mu_{max} = \frac{\pi r}{2}$$

μ_{max} muß also temperaturunabhängig sein für diese Form der Auswertung.

Ändert sich dagegen der Wert von μ_{max} mit der Temperatur, so ist $\frac{dr}{dT} \neq 0$ und somit auch die linke Seite der Gleichung 3. Damit auch die rechte Seite ungleich null wird, muß $\omega\tau \neq 1$ sein. In diesem Fall läßt sich nicht durch einfache Auswertung des Maximums der Auftragung μ als Funktion der Temperatur die zu einer Relaxationszeit gehörige Temperatur bestimmen.

Literaturverzeichnis

(1) H.J. Kreutzenbeck, Diplomarbeit, Bochum 1977
A. Würflinger, H.J. Kreutzenbeck, J.Phys. Chem. Solids 39 (1978), 193

(2) H. Arntz, G.M. Schneider, Farad. Disc. 69 (1980), 139

(3) R. Landau, Dissertation, Bochum 1980
R. Landau, A. Würflinger , Rev. Sci. Instr. 51, (1980), 533

(4) A. Würflinger, Habilitationsschrift, Bochum 1981
A. Würflinger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 86 (1982), 172

(5) M. Davies, J. Swain, Trans. Farad. Soc. 67 (1971), 1637

(6) S.M. Ross, J.H. Strange, J. Chem. Phys. 68 (1978), 3078

(7) W.J. Orville Thomas: Internal Rotation in Molecules, J. Wiley & Sons, London 1974

(8) S.P. Tay, S. Walker, E. Wyn-Jones, Adv. Mol. Relax. Inter. Proc. 13 (1978), 47

(9) R.A. Pethrick, Dielectric and Acoustic Studies; in J.N. Sherwood, The Plastically Crystalline State, J. Wiley & Sons, London 1979

(10) J. Timmermans, J. Phys. Chem. Solids 18 (1961), 1

(11) C.P. Smyth, J. Phys. Chem. Solids 18 (1961), 42

(12) R. Mecke, R. Joeckle, G. Klingenberg, Z. Elektrochem. 66 (1962), 239

(13) F.W. Thompson, A.R. Ubbelohde, Trans. Farad. Soc. 46 (1950), 349

(14) J.G. Aston, G.J. Szasz, H.L. Fink, J. Amer. Chem. Soc. 65 (1943), 1135

(15) D.E. O'Reilly, E.M. Petersen, D.L. Hagenboom, J. Chem. Phys. 57 (1972), 3969

(16) A. Weissberger, Techniques of Chemistry, II, Wiley & Sons, London 1970

(17) R. Verschingel, H.I. Schiff, J. Chem. Phys. 22 (1954), 723

(18) R. Kahn, R. Fourme, D. Andre, M. Renaud, Acta Cryst. 29 (1973), 131

(19) Merck Index, 6th Ed., Merck and Co. Inc. Rahway N.Y. aus D.E. Williams, C.P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 84 (1962), 1808

(20) M. Eldrup, D. Lightbody, J.N. Sherwood, Farad. Disc. Chem. Soc. 69 (1980), 175

(21) J. Timmermans, Les constantes physiques des composés organiques cristallisés, S. 459, Masson, Paris 1953

(22) C. Findbak, Arch. Mathem. og Naturvidenskab, Oslo, 42 (1938), 77

(23) F. Kohler, The Liquid State, Verlag Chemie, Weinheim 1972

(24) C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, J. Wiley & Sons, Frankfurt 1973

(25) J.R. Green, C.E. Scheie, J. Phys. Chem. Solids 28 (1967), 383

(26) M.S. Walker, Molecular Acoustics and Conformational Behaviour, in W.J. Orville-Thomas, Internal Rotation in Molecules, J. Wiley & Sons, London 1974

(27) A.M. North, R.A. Pethrick, Acoustic studies of Molecular Conformational Changes; in Physical Chemistry Serie One Vol. 2, Vol. Edit. G. Allen, Butterworths University Park Press 1972, London

(28) M.A. Cochran, P.B. Jones, A.M. North, R.A. Pethrick, J. Chem. Soc. Farad. Transact. II (1972), 1719

(29) M. Davies, in Organic Liquids, A.D. Buckingham, E. Lippert, S. Bratos (eds.) J. Wiley & Sons, London 11 (1978), S. 167

(30) E. Whalley in Advances in High Pressure Research, R.S. Bradley, (ed.), Vol. 1, S. 143, Academic Press, London 1966

(31) R. Truell, C. Elbaum, B.B. Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics, Academic Press, New York 1969

(32) J.D. Wilson, S.S. Yun, J. Acoust. Soc. Am. 50 (1971), 164

(33) L.N. Liebermann, Resonance Absorption, in Physical Acoustics Vol. IV A, Ed. W.P. Mason, Academic Press, New York 1966

(34) H.G. Danielmeyer, Zeitschr. Phys. 178 (1964), 287

(35) C.E. Scheie, Dissertation, University of New Mexico 1965

(36) H. Arntz, Rev. Sci. Instr. 51 (1980), 965

(37) J.R. Pellam, J.K. Galt, J. Chem. Phys. 14 (1946), 608

(38) J.M.M. Pinkerton, Nature 160 (1947), 128

(39) R.L. Forgacs, Proc. Nat. Electron. Conf. 14 (1958), 528

(40) H.J. McSkimin, J. Acoust. Soc. Am. 33 (1961), 12

(41) E. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am. 42 (1967), 1045

(42) N.P. Cedrone, N.P. Curran, J. Acoust. Soc. Am. 23 (1951), 627

(43) H.J. McSkimin, J. Acoust. Soc. Am. 22 (1950), 413

(44) W. Schaaffs, Molekularakustik, Springer Berlin 1963

(45) J.H. Andrae, R. Bass, E.L. Heasell, J. Lamb, Acustica 8 (1958), 131

(46) H.H. Barrett, Rev. Sci. Instr. 36 (1965), 1047

(47) E.P. Papadakis, K.A. Fowler, L.C. Lynnworth, J. Acoust. Soc. Am. 53 (1973), 1336

(48) D.H. Chung, D.J. Silversmith, B.B. Chick, Rev. Sci. Instr. 40 (1969), 718

(49) J.M.M. Pinkerton, Proc. Phys. Soc. B, 62 (1949), 286

(50) W.P. Mason, Physical Acoustics and the Properties of Solids, D. van Nostrand Comp., Princeton, N.J. 1958, S. 97

(51) R. Truell, W. Oates, J. Acoust. Soc. Am. 35 (1963), 1382

(52) E. Meyer, R. Pottel, Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1969

(53) R.P. Wolf, F.A. Stahl, J.A. Watrous, J. Chem. Phys. 59 (1973), 115

(54) C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, Physik, Springer Verlag, Berlin 1977, S. 102

(55) H. Seki, A. Granato, R. Truell, J. Acoust. Soc. Am. 28 (1956), 230

(56) L. Bergmann, Der Ultraschall, Hirzel Verlag, Stuttgart 1954, S. 25

(57) E.P. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am. 40 (1966), 863

(58) E.P. Papadakis, K.A. Fowler, J. Acoust. Soc. Am. 50 (1971), 729

(59) E.P. Papadakis, J. Acoust. Soc. Am. 52 (1972), 847

(60) A.S. Khimunin, Acustica 27 (1972), 173

(61) A.S. Khimunin, Acustica 32 (1975), 192

(62) A.S. Khimunin, Acustica 39 (1978), 87

(63) E.L. Heasell, J. Lamb, Proc. Phys. Soc. Lond. B 69 (II), (1956), 869

(64) W.D. Wilson, J. Acoust. Soc. Am. 31 (1959), 1067

(65) M. Greenspan, C.E. Tschiegg, J. Res. Nat. Bur. Stand. 59 (1957), 249

(66) V.A. del Grosso, C.W. Mader, J. Acoust. Soc. Am. 52 (1972), 1442

(67) A. Würflinger, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 79 (1975), 1195

(68) M. Aoi, K. Arakawa, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980), 845

(69) A.A. Berdiyev, M.G. Shubina, B. Khemrayew, Izv. Akad. Nauk Turkm. SSSR, Ser. Ziz-Tek. Khim. Geol. Nauk 1 (1971), 76

(70) W. Schaaffs, Z. Phys. Chem. 194 (1944), 28

(71) G. Holton, M.P. Hagelberg, S. Kao, W.H. Johnson jr., J. Acoust. Soc. Am. 43 (1968), 102

(72) T.A. Litovitz, E.H. Carnevale, J. Appl. Phys. 26 (1955), 816

(73) J. Allegra, S. Hawley, G. Holton, J. Acoust. Soc. Am. 47 (1970), 144

(74) J.H. Chen, A.A. Petrauskas, J. Chem. Phys. 30 (1959), 304

(75) W. Schaaffs, F.B. Shenoda, Acustica 21 (1969), 366

(76) S. Hawley, J. Allegra, G. Holton, J. Acoust. Soc. Am. 47 (1970), 137

(77) J.E. Piercy, M.G.S. Rao, J. Acoust. Soc. Am. 41 (1967), 1063

(78) J.M. Young, A.A. Petrauskas, J. Chem. Phys. 25 (1956), 943

(79) J. A. Andrae, P.L. Joyce, Brit. J. Appl. Phys. 13 (1962), 462

(80) T.A. Litovitz, E.H. Carnevale, J. Acoust. Soc. Am. 30 (1958), 134

(81) R.A. Rasmussen, J. Chem. Phys. 36 (1962), 1821

(82) H. Fontaine, C. Moriamez, J. Chim. Phys. 65 (1968), 969

(83) C.A. Wulf, E.F. Westrum jr., J. Phys. Chem. 67 (1963), 2376

(84) K.D. Wisotzki, Diplomarbeit Bochum 1980

(85) W. Zeil, Angew. Chem. 74 (1962), 271

(86) W. Maier, Z. f. Elektrochemie 65 (1961), 597

Verzeichnis der Abbildungen

		Seite
1	Blockschema der Schallabsorptionsmessung bzw. der Schallgeschwindigkeitsmessung	28
2	Photographie der elektronischen Geräte	29
3	Photographie der Verstelleinrichtung	31
4	Zelle für die Einkristallmethode	33
5	Photographie der verbesserten Verstelleinrichtung	37
6	Zelle für die Zweikristallmethode	38
7	Hochdruckautoklav	42
8	Meßzelle zum Einbau in den Hochdruckautoklaven	46
9	Hochdruckversorgungseinrichtung	51
10	Darstellung der Zeitmessung mit Hilfe der Signale auf dem Oszillographenschirm	54
11	Schallgeschwindigkeit in 2,3-Dimethylbutan	73
12	Relat. Absorpt. in 2,3-Dimethylbutan bei 37,1 MHz	74
13	Absorptionsindex von 2,3-Dimethylbutan bei 235 K und Normaldruck	88

Verzeichnis der Tabellen Seite

1 Empirische Daten für Cyclohexan und Cyclopentan 5

2 [illegible] 28

3 Chemische Zusammensetzung und mechanische Eigenschaften von Kapton [illegible] 33

4 [illegible] 51

5 Löslichkeit von H_2O 51

6 [illegible] 52

7 Löslichkeit von H_2O unter Druck bei 303 K [illegible]

8 Löslichkeit von Toluol unter Druck bei 303 K [illegible]

9 Löslichkeitsmessung an Toluol bei 0,1 MPa [illegible]

10 [illegible] bei 0,1 MPa [illegible]

11 [illegible] an 2,4-Dimethylpentan bei 0,1 MPa 77

12 [illegible] von Luft bei 0,1 MPa und einer Frequenz von 9,15 MHz 83

13 [illegible] 84

Verzeichnis der Lieferfirmen

L 1 Fluka, Feinchemikalien GmbH, Neu Ulm

L 2 Merck, Darmstadt

L 3 Hewlett Packard, Technisches Büro Düsseldorf

L 4 Matec, deutsche Vertretung Roditi, Hamburg

L 5 Arenberg, Massachusetts, U.S.A.

L 6 Tektronix, Oregon, U.S.A.

L 7 Texscan, München

L 8 Linseis Meßgeräte GmbH, Selb

L 9 Helios, Villingen

L 10 Rahsol, Solingen

L 11 Meßgerätewerk Lauda, Lauda

L 12 Knauer, Berlin-West

L 13 Thyssen Edelstahlwerke AG, Witten

L 14 R. Zapp KG, Düsseldorf

L 15 Steeg & Reuter, Frankfurt

L 16 Nova Werke, Effretikon, Schweiz

L 17 Heise, Bourdon Tube Comp., Newton, Connecticut, U.S.A.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Priv. Dozent Dr. A. Würflinger für die Anregung zu dieser Arbeit und die vielen fördernden Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich für die Übernahme des Korreferats und für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Ferner bedanke ich mich bei allen Instituts-angehörigen und Mitarbeitern der Zentralwerk-statt, die zum Zustandekommen der Arbeit bei-getragen haben.

L e b e n s l a u f

Name:	Hans-Joachim Kreutzenbeck
Geboren:	13.6.1951 in Essen
Eltern:	Johann Kreutzenbeck Waltraud Kreutzenbeck, geb. Harpain
Volksschule:	1957-1962 Kaiser-Otto-Schule in Essen
Realschule:	1962-1967 Franz-Dinnendahl-Schule in Essen
Gymnasium:	1967-1971 Wirtschaftsgymnasium Borbeck in Essen
Abitur:	Mai 1971
Wehrdienst:	1.7.1971-30.9.1972
Studienbeginn:	3.10.1972 an der Ruhr-Universität Bochum im Fach Chemie
Diplomvorprüfung:	8.10.1974 an der Ruhr-Universität Bochum
Diplomhauptprüfung:	15.3.1977 an der Ruhr-Universität Bochum
Promotionsbeginn:	April 1977 1.4.1977-31.1.1979 wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum ab 1.2.1979 wiss. Assistent (m.d.V.b.) am Lehrstuhl für Physikalische Chemie II an der Ruhr-Universität Bochum
Familienstand:	Ledig